

APR 4 1927

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

**Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften**

47. Band, 10. Heft

(Mit 12 Textfiguren)

(Ausgegeben am 25. Februar 1927)

Wien 1926

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Zellner J. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XV. Zur Chemie der Rinden. V. Mitteilung. (Mit 2 Textfiguren)	659
Zellner J. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XVI. Zur Chemie milchsaftführender Pflanzen. II. Mitteilung	681
Moser L. und Brukl A. , Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. VIII. Mitteilung. Die Bestimmung des Thalliums als Thallium(I)chromat und seine Trennung von anderen Elementen . .	700
Weiß R. und Fastmann P. , Über Benzalarylphthalane und -naphthalane und die Umwandlung der ersteren in disubstituierte Indone	727
Späth E. und Burger A. , Über Opiumalkaloide. VII. Mitteilung. Synthese des Laudanins und des Laudanidins	733
Brunner K. und Medweth J. , Beitrag zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes der Brunner'schen Triazolsynthese	741
Gabel W. und Schmidegg O. , Über Derivate des Phenylmethyltriazols . .	747
Hölzl F. , Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. III. Mitteilung. Aliphatische Dicarbon- und aromatische Säuren. (Mit 10 Textfiguren)	755
Schmid L. und Bilowitzki G. , Mitteilung über Inulin (II)	785
Hernler F. und Matthes F. , Über die Nitrierung von Phenyl- und Naphthyl-1-, 2, 4-triazolen	791

Da
gesammte
chemische
doch ist
einigen
untersucht
waren.

1.
Masse.

2.2
= 0.02732
Verseifung
Verseifungs-
46.70%; 0
= 0.01252

Das
durch fr
in ihre K
lösliche A
alle Eige

0.119 g Su
C =

1 M
Chemie

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XV. Zur Chemie der Rinden

V. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen herausgegeben von

Julius Zellner

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1926)

15. Bergahorn.

(*Acer Pseudoplatanus* L.)

Bearbeitet von Karl Knie.

Das Material war in der Umgebung von Mödling (bei Wien) gesammelt worden, seine Menge betrug etwa 12 kg. Über die chemische Beschaffenheit dieser Rinde ist bisher nicht viel bekannt, doch ist die Rinde des systematisch nahestehenden Feldahorns vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium von Joh. Hermann¹ untersucht worden, wodurch mancherlei Anhaltspunkte gegeben waren.

1. Der Petrolätherauszug war eine dunkelgrüne halb feste Masse.

2.278 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6.56 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.02732 g KOH), daher die Säurezahl 78.7; 2.6113 g Substanz benötigten zur Verseifung 10.27 cm³ alkoholischer Lauge (1 cm³ = 0.02649 g KOH), daher die Verseifungszahl 104.2; dieselbe Probe lieferte 1.2195 g unverseifbare Stoffe, somit 46.70%; 0.2043 g Rohfett verbrauchten 9.86 cm³ Hübl'scher Lösung (1 cm³ = 0.01252 g Jod), Jodzahl 60.4.

Das Rohfett wurde verseift. Die unverseifbaren Anteile wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester und Petroläther in ihre Komponenten zerlegt. Der in diesen Lösungsmitteln schwerer lösliche Anteil zeigte schließlich den Fp. 80° und erwies sich durch alle Eigenschaften als Cerylalkohol.

Analyse:

0.119 g Substanz gaben 0.1477 g H₂O und 0.3577 g CO₂, somit H = 13.89%, C = 82.01%; berechnet für C₂₆H₅₆O. H = 14.23%, C = 81.67%.

¹ Monatshefte für Chemie, 44, 261 (1923).

Das Acetylprodukt zeigte den Fp. 64° .

Der in Essigester und Petroläther leichter lösliche Anteil ließ sich nach vielen Krystallisationen in gut ausgebildeten, glashellen Krystallen vom Fp. 132° gewinnen.

Analyse:

0.1259 g Substanz gaben 0.1276 g H_2O und 0.3714 g CO_2 , somit $H = 11.35\%$
 $C = 80.45\%$.

Der Körper gibt die Phytosterinreaktionen und gleicht völlig dem Hesse'schen Phytosterin, nur konnte nicht mit Sicherheit eine optische Aktivität festgestellt werden, auch scheint das Krystallisationsvermögen ein ungewöhnlich großes zu sein.

Das Acetylprodukt zeigt den normalen Fp. 118° .

Analyse:

4.353 mg Substanz gaben 4.364 mg H_2O und 13.044 mg CO_2 , somit $H = 11.20\%$
 $C = 81.74\%$.

3.626 mg Substanz, 3.620 mg H_2O und 10.865 mg CO_2 , daher $H = 11.15\%$
 $C = 81.74\%$; berechnet für die Formel $C_{26}H_{43}O \cdot C_2H_3O$. $H = 11.11\%$
 $C = 81.16\%$.

Da das hier vorliegende Phytosterin eine besondere Ähnlichkeit mit dem von R. Engelberg aus der Ulmenrinde¹ gewonnenen Stoff zeigte, schien eine krystallographische Untersuchung der beiden Präparate wünschenswert. Herr Dr. C. Hlawatsch berichtet darüber folgendes:

»Phytosterin aus Ulmenrinde.

Farblose, längliche Tafeln des monoklinen Systems, nach der Symmetrieachse verlängert. Durch die Tafelebene erblickt man im konvergenten Licht eine optische Achse, die mit der Tafelnormale einen scheinbaren Winkel von ungefähr 30° bildet; die spitze, positive Bisectrix liegt etwas außerhalb des Gesichtsfeldes (Objektiv 7 Koriska), was einem scheinbaren Winkel von 60° entspricht. Die Achsenebene liegt in der Symmetrieebene. Die Messungen an 10 Krystallen gaben wohl keine sehr guten Werte, doch sind die Krystalle noch immer besser ausgebildet als die von Mügge² und Artini³ gemessenen, so daß das Verhältnis $c : a = p_0$ angenähert bestimmt werden konnte. Das Achsenverhältnis ist danach:

$$a : b : c = 1.37581 : 1 : 4.5505 \quad \beta = 95^{\circ} 42' 26''.$$

¹ Monatshefte für Chemie, 46, 309 (1925).

² Groth, Chem. Kryst. III, 525. Zeitschr. f. Nahrungs- und Genußmittel. 1898 I, 42. Mügge gibt für $\varphi = (100) : (110) = 54^{\circ}$, was dem berechneten Werte von $53^{\circ} 49'$ fast genau entspricht.

³ Rend. Accad. d. Lincei. 19, I, 189 (1910).

Die
wickelt, v
(siehe Fig
Krystallen,
samen, le
m (110) a
Winkel c
von $86^{\circ} 3$

		gemessen		berechnet		Anzahl der Messungen	Winkel an den Kanten
		ξ_0	$90-\eta$	ξ_0	$90-\eta$		
<i>c</i>	001	$5^{\circ}42\frac{1}{2}$	90°	$5^{\circ}42\frac{1}{2}$	90°	24	$c : q = 76^{\circ}38$
<i>a</i>	100	$90^{\circ}38$	$90^{\circ}03$	$90^{\circ}00$	90°	10	$d : q = 53^{\circ}40$
<i>e</i>	101	$74^{\circ}17$	90°	$73^{\circ}43$	90°	4	$c : q = 59^{\circ}02$
<i>d</i>	$\bar{1}01$	$-72^{\circ}46$	$90^{\circ}02$	$-72^{\circ}46$	90°	20	$\pi : c = 60^{\circ}28$
<i>q</i>	111	$73^{\circ}36$	$38^{\circ}05$	$73^{\circ}43$	$38^{\circ}05$	19	
<i>f</i>	$\bar{2}/_70$	$-37^{\circ}54$	90°	$-40^{\circ}22$	90°	1	
π	$\bar{2}/_71$	$-40^{\circ}20$	$45^{\circ}36$	$-40^{\circ}22$	$45^{\circ}16$	3	

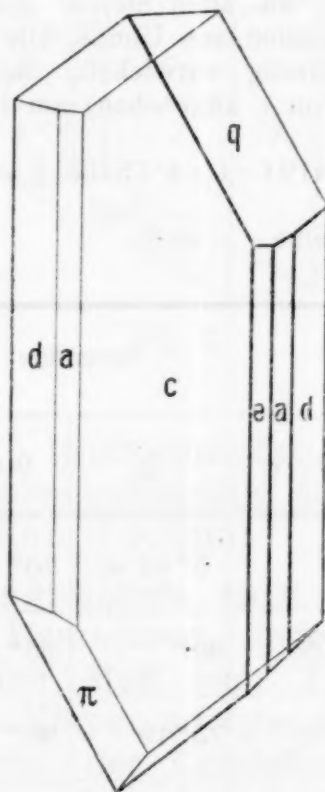


Fig. 1.

Die Fläche π war in einem Falle auf der einen Seite des Krystalles entwickelt, während an der anderen Seite die gewöhnliche Fläche q ausgebildet war (siehe Fig. 1); von den Orthodomen a und e fehlt oft die Gegenfläche. An den Krystallen, die Mügge und Artini gemessen hatten (erstere waren aus Baumwollsamensamen, letztere aus Nußöl dargestellt worden), scheint nicht q (111) sondern m (110) ausgebildet gewesen zu sein, wie sich aus dem von Artini angegebenen Winkel $c : m = 85\frac{1}{2}^{\circ}$ ergibt; aus obigen Elementen berechnet sich ein Winkel von $86^{\circ}35\frac{3}{4}$; der Winkel $m : b$, den Artini angibt, $37\frac{1}{4}^{\circ}$ ist aber fast innerhalb

der Fehlergrenzen gleich dem Winkel $q : b$, so daß anfangs eine andere Aufstellung zur Rechnung herangezogen wurde, erst die Berechnung des Winkels $\beta = 97^\circ 1'$ aus obigem Winkel $c : m$ nötigte zu dieser Wahl der Indices. Bemerkenswert ist es, daß m an den Krystallen aus Ulmenrinde nie beobachtet wurde, an den Krystallen aus Ahornrinde nur mit einer einzigen Fläche. Spaltbar sind die Krystalle vollkommen nach c , etwas weniger gut nach e und noch minder gut nach b , letztere aber durch den Querbruch senkrecht auf die Längsrichtung kenntlich. Da nach Angabe von Menozzi und Moreschi¹ die Substanz in Chloroformlösungen eine Zirkularpolarisation zeigt ($\alpha_D^{14} = -33.76^\circ$), so ist schon mit Rücksicht auf obige Entwicklung der Fläche π die monoklin-sphenoidische Klasse anzunehmen.

Phytosterin aus Ahornrinde.

Die farblosen Blättchen ähneln ganz denen der Ulmenrinde, die optischen Eigenschaften sind ganz dieselben, auch die Distanz der optischen Achsen von der Blättchennormale ist innerhalb der Fehlergrenze dieselbe (Beobachtung mit Mikrometerokular und Bertrand'scher Linse). Es ist daher anzunehmen, daß die beiden Produkte identisch wären, doch zeigen sich Abweichungen in den Flächenpositionen, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Der bemerkenswerteste Unterschied ist der, daß der Winkel von zirka 79° , der bei den aus der Ulmenrinde dargestellten Krystallen auf der Seite des stumpfen Winkels β , bei diesen auf der Seite des spitzen Winkels liegt. Das würde unter Annahme einer gleichen Aufstellung auf die Fläche (301) deuten. Unter dieser Annahme wurden auch die Elemente berechnet. Die optische Untersuchung gab keinerlei Anhaltspunkte zur Annahme einer Zwillingsbildung nach c , das Interferenzbild war an allen Stellen des Krystalles ungestört und in gleicher Lage wie bei den Krystallen aus Ulmus. Die Flächen der Orthodomenzonen sind übrigens meist nicht vollständig entwickelt, die in Rede stehende Fläche ist aber die häufigste und meist (von c abgesehen) am breitesten entwickelte.

$$a : b : c = 1.34194 : 1 : 4.75155 \quad \beta = 95^\circ 46' 40''.$$

Die Spaltbarkeit ist dieselbe.

		gemessen		berechnet		Anzahl der Messungen	Winkel an den Kanten
		ξ_0	$90-\eta$	ξ_0	$90-\eta$		
c	001	$5^\circ 46' 40''$	90°	$5^\circ 46' 40''$	90°	16	$c : q = 77^\circ 26'$
a	100	$90^\circ 38'$	$89^\circ 35'$	90°	90°	4	$q : a = 52^\circ 58'$
e	101	$75^\circ 13'$	$90^\circ 16'$	$75^\circ 19'$	90°	5	$q : f = 52^\circ 08'$
f	301	$84^\circ 55'$	90°	$84^\circ 47'$	90°	10	
q	111	$75^\circ 21'$	$38^\circ 29,8'$	$75^\circ 19'$	$38^\circ 29,5'$	14	
m	110	$88^\circ 19'$	$35^\circ 16'$	90°	$36^\circ 11'$	1	

¹ Rendic. Accad. d. Lincei. 19, I, 188 (1910).

Die Zeichnung Fig. 2 gibt die Form eines nach *b* abgebrochenen Krystallendes wieder. Es wurden nur solche Krystallenden gemessen, an denen 101 dem Uhrzeigersinn entgegen von *c* gelegen waren.*

Zu diesen Ausführungen des Herrn Dr. Hlawatsch wäre zu bemerken, daß nach den Angaben von Windaus und Hauth¹ sowie von Beschke² das Hesse'sche Phytosterin kein einheitliches chemisches Individuum, sondern ein Gemisch von überwiegendem Sitosterin mit etwas Stigmasterin darstellt und daß L. Schmidt³ in unserem Präparat aus Ulmenrinde tatsächlich das Vorhandensein von Stigmasterin nachweisen konnte. Es handelt sich also in den beiden obigen Fällen (und wahrscheinlich auch bei denen der anderen Autoren) um Mischkrystalle, wodurch sich wohl die beobachteten Abweichungen erklären.

Aus der oben erwähnten Seifenlösung konnten gewonnen werden: Palmitinsäure (Fp. 62°, Neutralisationswert 216·2), Stearinsäure (Fp. 68 bis 69°, Neutralisationswert 196·6) und eine

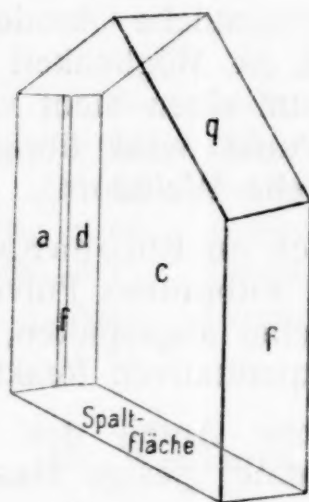


Fig. 2.

Säure mit dem Fp. 73° (wahrscheinlich Arachinsäure); in dem sauren Filtrat der Fettsäureabscheidung fanden sich kleine Mengen Glyzerin und Phosphorsäure (Lecithin).

2. Der Ätherauszug lieferte nach der Verseifung einerseits nicht weiter untersuchte Harzsäuren, anderseits Cerylalkohol und einen höher schmelzenden Stoff vom Typus der Harzalkohole. Die Trennung der beiden Körper erfolgte durch eine Fraktionierung mittels Petroläthers, worin der Cerylalkohol in der Kälte sehr schwer löslich ist. Der Harzalkohol ist nur in sehr geringer Menge vorhanden. Nach Möglichkeit gereinigt, bildet er büschelig gehäufte Nadeln vom Fp. 175 bis 176°. Die Cholestolreaktion ist nicht ausgesprochen (braunrot), auch die Hesse-Salkowski'sche Reaktion nicht deutlich.

¹ Berl. Ber. 40, 3862 (1907).

² Berl. Ber. 47, 1853 (1914).

³ Berl. Ber. 59, 1407 (1926).

Analyse:

3.705 mg Substanz gaben 3.83 mg H_2O und 10.78 mg CO_2 , somit $H = 11.54\%$,
 $C = 79.37\%$.

Molekulargewicht nach Rast: 0.37 mg Substanz, 2.620 mg Kampfer, Depression 12° , $M = 472$.

0.319 mg Substanz, 2.886 mg Kampfer, Depression 9.5° , $M = 465$.

Diese Werte würden etwa auf die Formel $C_{32}H_{54}O_3$ ($H = 11.19\%$, $C = 79.01\%$, $M = 486$) hinweisen, doch müssen, da nur eine sehr geringe Substanzmenge zur Verfügung stand, die analytischen Daten ausdrücklich nur als vorläufige bezeichnet werden. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester) leicht löslich.

Es sei noch bemerkt, daß der von Hermann¹ in der Feldahornrinde gefundene, vermeintliche Oktodekylalkohol hier nicht angetroffen wurde und daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, es habe sich dort bloß um einen nicht völlig reinen Cerylalkohol gehandelt. Auf diesen Punkt wird übrigens noch weiter unten zurückzukommen sein (siehe Weißdorn).

3. Die Rinde ist reich an Phlobaphenen, die, in bekannter Weise gereinigt, ein licht rotbraunes Pulver darstellen. In der Kalischnmelze wird Brenzkatechin abgespalten, das durch den Fp. 103° bis 104° und sämtliche qualitativen Reaktionen identifiziert wurde.

4. Der wasserlösliche Anteil des Alkoholauszuges enthält Gerbstoffe, die eine braune, glasige Masse bilden.

Reaktionen:

Eisenchlorid gibt Grünfärbung, später Fällung; Bleizucker: grüngelbe Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Ammonmolybdat: braune Niederschläge; Ätzbaryt, Bromwasser: gelbe Fällungen; Kochsalzgelatine: graubrauner Niederschlag.

Außerdem fand sich hier noch Invertzucker.

Nachweis:

α Naphtholreaktion, Reduktion der Fehling'schen Lösung, Darstellung des Glukosephenylosazons (Fp. 204°) und Feststellung der optischen Linksdrehung.

5. In einem direkt aus der Rinde hergestellten Heißwasserextrakt konnten Polysaccharide und Mineralstoffe, hingegen nicht die in der Feldahornrinde konstatierten Stoffe: Saccharose und Allantoin, nachgewiesen werden. Allerdings lag im gegenwärtigen Falle eine ältere Rinde vor.

¹ Monatshefte für Chemie, 44, 261 (1923).

Quantitative Bestimmungen.

1. 15·0184 g Trockensubstanz gaben an Petroläther 0·3158 g, an Äther 0·1412 g, an Alkohol 1·7271 g lösliche Stoffe ab. 2. 16·0164 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Extrakte auf 1000 cm³ gebracht; 100 cm³ dieser Lösung gaben 0·3309 g Trockenrückstand und 0·0496 g Extraktasche; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 7·96 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·002552 g KOH); 300 cm³ derselben Lösung ergaben nach dem Einengen 0·0332 g Polysaccharide (nach Abzug der Asche); 300 cm³ derselben Lösung sollten zur Bestimmung der reduzierenden Zucker dienen, doch ist deren Menge so gering, daß eine quantitative Ermittlung nicht möglich war. 3. 20·4176 g Trockensubstanz wurden im Kupfersoxhlet mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm³ gebracht, 100 cm³ dieser Lösung ergaben 0·4208 g Abdampfrückstand, nach der offiziellen Methode entgerbt 0·3498 g Rückstand, somit 0·0710 g Gerbstoff. 4. 1·1657 g Trockensubstanz lieferten 0·1229 g Asche. 5. 2·4116 g Trockensubstanz ergaben 1·218 g Rohfaser. 6. 4·4202 g Trockensubstanz gaben 0·5656 g Furophloroglucid = 0·5037 g Pentosane. 7. 1·5456 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 4·4 cm³ n/2 Schwefelsäure, entsprechend 0·0308 g Stickstoff.

In 100 Teilen:

Petrolätherauszug	2·10	Lösliche Polysaccharide	0·69
Ätherauszug	0·94	Gerbstoffe	3·47
Alkoholauszug	11·50	Rohfaser	50·50
Sämtl. in Wasser lösliche Stoffe	20·66	Pentosane	11·39
In Wasser lösliche Mineralstoffe ..	3·10	Gesamtasche	10·54
Reduzierender Zucker	Spur	Gesamtstickstoff	1·99
Freie Säure (als KOH)	1·23		

16. Weißdorn.

(*Crataegus Oxyacantha* L.)

Bearbeitet von Elisabeth Rosenblüh.

Die Rinde des zur Familie der Rosaceen gehörigen Weißdorns ist chemisch bisher nur wenig untersucht worden.¹ Das Material stammte aus der Umgebung von Purkersdorf bei Wien; es kamen etwa 10 kg der lufttrockenen Rinde zur Verarbeitung.

1. Der Petrolätherauszug stellte eine schwarzgrüne Masse dar.

0·5692 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 1·6 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·00758 g KOH), daher Säurezahl 21·3. 1·0560 g benötigten zur Verseifung 5·19 cm³ alkoholische Lauge (1 cm³ = 0·02039 g KOH), daher Verseifungszahl 100·20·3427 g verbrauchten 11·2 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0·01251 g Jod), daher Jodzahl 40·9.

Dieses Produkt wurde wie in den früheren Fällen durch alkoholische Lauge in seine unverseifbaren Bestandteile (A) und in

¹ Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 277, 809.

seine verseiften (B) zerlegt. Die ersteren reinigte man zunächst mittels Essigesters und trennte sie hierauf durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester und Alkohol. Der in diesen Lösungsmitteln schwerer lösliche Stoff zeigte im ganzen die Eigenschaften des Cerylalkohols, konnte aber weder durch Krystallisation noch durch Acetylierung auf einen höheren Schmelzpunkt als 75° gebracht werden. Auch ergab seine Analyse etwas abweichende Werte.

Analyse:

4.217 mg Substanz gaben 5.325 mg H_2O und 12.414 mg CO_2 , daher $H = 14.13\%$, $C = 80.31\%$.

4.079 mg Substanz gaben 5.201 mg H_2O und 11.997 mg CO_2 , daher $H = 14.27\%$, $C = 80.24\%$.

Aus Essigester und Trichloräthylen fällt der Körper in glänzenden Blättchen aus, während er sich aus Alkohol gallertig ausscheidet. Es ist nun allerdings wahrscheinlich, daß es sich nur um einen durch eine nicht abtrennbare Begleitsubstanz verunreinigten Cerylalkohol handelt, andererseits ist es aber doch auffallend, daß man bereits einige Male (so beim Feldahorn und Hollunder) auf solche Produkte gestoßen ist, die sich vom Cerylalkohol durch einen um 5 bis 6° niedrigeren Schmelzpunkt und einen um etwa 1% niedrigeren Kohlenstoffgehalt unterscheiden, so daß es doch wohl möglich wäre, daß hier ein homologer Alkohol mit kleinerem Molekulargewicht vorliegt. Die Frage muß vorläufig offen bleiben.

Der in Essigester und Alkohol leichter lösliche Stoff zeigt die Eigentümlichkeit, daß er je nach den Versuchsbedingungen aus demselben Lösungsmittel bald in ungewöhnlich großen Krystallen, bald wieder in Form einer Gallerte ausfällt. Ziemlich sicher erhält man gut ausgebildete Nadeln, wenn man eine etwa einprozentige, heiß bereitete, alkoholische Lösung im Wasserbad ganz langsam auskühlen läßt; Anwesenheit von Säuren oder Basen beeinflusst die Krystallisation anscheinend nicht. Der Stoff schmilzt bei 212° , ist in Petroläther, Äther, Chloroform und Essigester leicht, in Alkohol und Trichloräthylen schwerer, in Methylalkohol und Aceton schwer löslich. Am schönsten krystallisiert er aus Essigester oder Alkohol (Büschel von langen Nadeln).

Herr Dr. C. Hlawatsch hat die aus Alkohol gewonnenen Krystalle untersucht und folgendes darüber mitgeteilt:

»Die mir übergebenen Krystalle bildeten dünne Nadeln, die schwache Doppelbrechung zeigen; in der Längsrichtung liegt α , welches spitze Bisectrix ist; in der Längszone konnten nur zwei Flächen in ihrer gegenseitigen Lage annähernd bestimmt werden, sie bilden einen Winkel von ungefähr 91° miteinander, doch schwanken die Messungen im Bereiche von etwa 2° , um ähnliche Beträge weichen auch Fläche und Gegenfläche voneinander ab. Es ist daher nicht sicher entschieden, ob es sich um rhombische Krystalle (100) (110) oder um monokline

(100) (001) handelt; ein einziges Mal wurde eine zwischen den obigen liegende Fläche beobachtet, welche mit der einen der letzteren einen normalen Winkel von zirka 35° bildete. Senkrecht auf die eine derselben steht die optische Normale, auf die andere ungefähr senkrecht die stumpfe Bisectrix.

Aus den Messungen könnte man auf eine Zwillingsbildung nach (100), respektive (001) schließen, die optische Untersuchung läßt erkennen, daß von zwei nebeneinander liegenden Individuen mit paralleler Längsrichtung das eine die optische Normale, das andere die stumpfe Bisectrix zeigt, mithin wahrscheinlich eine Fläche, welche den Winkel zwischen beiden nahezu halbiert, Zwillingsfläche sein dürfte. Spaltbar sind die Krystalle nach der Fläche, welche der Achsenebene parallel liegt.*

Der Körper ist optisch aktiv.

0.2762 g Substanz in 20 cm^3 Chloroform drehen im 2-dm-Rohr 2° Ventzke (= 0.6936 Kreisgrade) nach rechts, daher $[\alpha] = +25.1^\circ$.

Die Analyse des Stoffes ergab folgende Resultate:

3.499 mg Substanz gaben 3.766 mg H_2O und 10.847 mg CO_2 , 3.453 mg lieferten 3.782 mg H_2O und 10.737 mg CO_2 , somit $\text{H} = 12.04$, 12.26% , $\text{C} = 84.57$, 84.83% .

Molekulargewicht:

1.688 mg Substanz, 25.879 mg Kampfer, Depression 6.5° , daher $\text{M} = 400$.

1.558 mg Substanz, 23.246 mg Kampfer, Depression 6° , daher $\text{M} = 446$.

0.554 mg Substanz, 4.453 mg Kampfer, Depression 11.5° , daher $\text{M} = 432$.

3.031 mg Substanz, 37.470 mg Kampfer, Depression 8° , daher $\text{M} = 404$.

Im Mittel gefunden 420.

Diese Zahlen würden der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ sowie einigen naheliegenden Formeln ($\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}$, $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}$) sich mehr oder weniger gut anschließen.

Das Acetylprodukt, durch achtstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Chlorzink dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Fp. 216° . Der Mischschmelzpunkt mit der Muttersubstanz lag bei 175° .

Analyse:

3.131 mg Substanz gaben 3.104 mg H_2O und 9.452 mg CO_2 , daher $\text{H} = 11.09\%$, $\text{C} = 82.36\%$.

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$: $\text{H} = 11.11\%$, $\text{C} = 82.05\%$.

Das Benzoylprodukt, durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Substanz in der Wärme dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 260° .

Analyse:

2.303 mg Substanz lieferten 2.129 mg H_2O und 7.104 mg CO_2 , daher $\text{H} = 10.35\%$, $\text{C} = 84.15\%$.

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$: $\text{H} = 10.18\%$, $\text{C} = 83.77\%$.

Der native Stoff addiert in Chloroformlösung Brom und bildet ein in gelblichen Nadeln krystallisierendes Bromprodukt vom Fp. 190°.

Oxydiert man die Substanz in Eisessiglösung in der Kochhitze mit gepulvertem Permanganat, so erhält man ein Gemisch von zwei Oxydationsprodukten; das in Alkohol schwerer lösliche ist pulverig, neutral und zeigt den Fp. 170°; das leichter lösliche krystallisiert in Nadelbüscheln, ist saurer Natur und schmilzt bei 238 bis 239°.

Analyse:

2·256 mg Substanz gaben 2·018 mg H₂O und 5·591 mg CO₂, daher $H = 10·01\%$
 $C = 67·61\%$.

Rauchende Salpetersäure wirkt in der Wärme ebenfalls ein und liefert ein in Lauge lösliches Oxydationsprodukt, das aber wegen seiner nichtkrystallinischen Beschaffenheit nicht weiter untersucht wurde.

Endlich wäre noch zu erwähnen, daß der native Stoff eine starke Cholestolreaktion (Rotfärbung) zeigt, während die Reaktionen nach Hesse-Salkowski, Moleschott und Mach nur schwach sind. Er hat eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von Schulze und Likiernik¹ in der Lupine entdeckten und später mehrfach in anderen Pflanzen gefundenen Lupeol, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

	Lupeol:	Obiger Körper:
Schmelzpunkt	215°	212°
Drehungsvermögen	+27°	+25°
Schmelzpunkt des Acetylproduktes.	218°	216°
Schmelzpunkt des Benzoylproduktes	267°	260°
Schmelzpunkt des Oxydationsproduktes	170°	170°
Cholestolreaktion	violettrot	rot
Doppelbindung	vorhanden	vorhanden
Wahrscheinliche Formel.....	C ₃₁ H ₅₀ O	C ₃₀ H ₅₀ O oder C ₃₁ H ₅₀ O

Es kann somit als ziemlich sicher angenommen werden, daß die beiden Stoffe identisch sind.

Die oben erwähnte Seifenlösung (B) zerlegte man mit verdünnter Salzsäure, behandelte die ausgeschiedene Masse mit Petroläther, um die Fettsäuren von anderen Substanzen (Harzsäuren usw.) zu trennen, und verdampfte sodann den Petroläther. Da der Rückstand nur wenig flüssige Fettsäuren enthielt, wurde er auf Tonplatten gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die nun

¹ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, Bd. II, 4. Teil, p. 156 (1924).

folgende Fraktionierung der Magnesiumseifen lieferte als Hauptprodukte: Stearinsäure, die schließlich in glänzenden Blättchen vom Fp. 68° erhalten wurde, und Palmitinsäure, die bei 62° schmolz.

Analyse der Stearinsäure:

2.942 mg Substanz gaben $3.361\text{ mg H}_2\text{O}$ und 8.175 mg CO_2 , daher $\text{H} = 12.78\%$, $\text{C} = 75.81\%$.

19.3 mg Substanz benötigten zur Neutralisation 0.705 cm^3 Lauge ($1\text{ cm}^3 = 5.230\text{ mg KOH}$), Neutralisationswert 191.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$: $\text{H} = 12.66\%$, $\text{C} = 76.05\%$, Neutralisationswert 197.

Analyse der Palmitinsäure:

4.143 mg Substanz lieferten $4.563\text{ mg H}_2\text{O}$ und 11.372 mg CO_2 , somit $\text{H} = 12.33\%$, $\text{C} = 74.81\%$.

19.7 mg Substanz benötigten zur Neutralisation 0.78 cm^3 Lauge ($1\text{ cm}^3 = 5.230\text{ mg KOH}$), Neutralisationswert 207.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$: $\text{H} = 12.5\%$, $\text{C} = 75.0\%$, Neutralisationswert 218.

Außerdem dürfte noch Myristinsäure in kleiner Menge vorhanden sein, doch gelang ihre völlige Reinigung nicht.

2. Der Ätherauszug wurde ebenfalls verseift; bei der Ausschüttelung des Reaktionsproduktes mit Äther ergaben sich drei Schichten: eine Ätherlösung (C), eine ziemlich voluminöse Ausscheidung (D) und darunter eine wässrige Seifenschicht (E).

Das in (C) enthaltene Substanzgemisch wurde zunächst mit Petroläther ausgekocht; der letztere nimmt nur relativ wenig auf, was in Lösung geht, ist hauptsächlich Cerylalkohol, der hier ohne Schwierigkeit nach wenigen Krystallisationen auf den richtigen Fp. 79 bis 80° gebracht werden konnte (Lösungsmittel: Petroläther und Essigester).

Analyse:

3.141 mg Substanz gaben $4.025\text{ mg H}_2\text{O}$ und 9.339 mg CO_2 , daher $\text{H} = 14.34\%$, $\text{C} = 81.11\%$.

1.491 mg Substanz gaben $1.885\text{ mg H}_2\text{O}$ und 4.439 mg CO_2 , daher $\text{H} = 14.15\%$, $\text{C} = 81.22\%$.

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$: $\text{H} = 14.23\%$, $\text{C} = 81.70\%$.

Auch das Acetylprodukt zeigte den richtigen Fp. 65 bis 66° .

Der in Petroläther ungelöst gebliebene Anteil von (C) bot der Aufarbeitung erhebliche Schwierigkeiten. Nur mittels zahlreicher Krystallisationen aus Alkohol oder Petroläther-Alkoholgemisch gelang es endlich, einen Stoff vom konstanten Fp. 250° herauszuarbeiten. Dieser Körper krystallisiert in feinen Nadeln aus den obigen Lösungsmitteln, weniger schön aus Aceton und Essigester; er ist auch löslich in Chloroform und Methylalkohol. Die Cholestol-

reaktion ist schwach (Rosafärbung), auch die anderen Sterinreaktionen sind wenig ausgesprochen.

Der Körper ist optisch aktiv.

0.0533 g Substanz, in 20 cm³ Chloroform gelöst, drehen im 2-dm-Rohr 0.7° Ventzke nach links, daher $[\alpha] = -45^\circ$. Der Wert ist natürlich nur ein beiläufiger, da die Konzentration zu gering war.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

2.242 mg Substanz gaben 2.298 mg H₂O und 6.447 mg CO₂, daher $H = 11.47\%$, $C = 78.45\%$.

Molekulargewicht nach Barger-Rast: Lösung von 2.083 mg Substanz in 234.28 mg Chloroform osmotisch schwächer als 0.0145— und stärker als 0.0125 molare Azobenzol-Vergleichslösung; daher: $711 > M > 613$.

Berechnet für C₄₃H₇₄O₄: $H = 11.31\%$, $C = 78.89\%$, $M = 654$.

Das Acetylprodukt bildet schöne, glashelle Nadeln vom Fp. 216°.

Analyse:

3.244 mg Substanz gaben 3.030 mg H₂O und 9.220 mg CO₂, daher $H = 10.45\%$, $C = 77.54\%$.

Berechnet für C₄₃H₇₃O₄·C₂H₃O: $H = 10.92\%$, $C = 77.58\%$.

Das Bromadditionsprodukt, aus Alkohol krystallisiert, bildet kleine gelbliche Nadeln vom Fp. 124 bis 125°.

Natrium wirkt auf den Körper in alkoholischer Lösung nicht ein.

Dieser Körper ist zweifellos identisch mit dem sogenannten Alniresinol aus der Schwarz- und Grünerlenrinde, vielleicht auch mit dem analogen Stoff aus der Platanenrinde. Dies wird begründet durch die Übereinstimmung in den Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnissen, durch die Gleichheit der Schmelzpunkte und die Unveränderlichkeit der Mischschmelzpunkte sowohl der Stammkörper wie auch der Acetylprodukte und endlich durch die Ähnlichkeit der Zusammensetzung.

In den zahlreichen Mutterlaugen, die sich bei der Isolierung des obigen Körpers ergaben, fanden sich kleine kugelige Krystallaggregate, die gesammelt und gemeinsam aus Aceton, Alkohol und Essigester umkrystallisiert wurden. Diese Substanz ist auch in Äther, Eisessig und, wenn auch schwer, in Petroläther löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 170°.

Analyse:

4.039 mg Substanz gaben 4.209 mg H₂O und 11.930 mg CO₂, daher $H = 11.66\%$, $C = 80.58\%$.

3.896 mg Substanz lieferten 4.101 mg H₂O und 11.495 mg CO₂, somit $H = 11.70\%$, $C = 80.49\%$.

Diese Werte würden etwa der Formel C₂₆H₄₄O₂ entsprechen, für die sich $H = 11.34\%$, $C = 80.41\%$ berechnen.

Die Cholestolreaktion liefert eine rosenrote Färbung, die anderen Sterinreaktionen sind auch nicht intensiv. Für eine genauere Charakterisierung reichten die vorhandenen Substanzmengen nicht aus.

Der obenerwähnte Niederschlag (*D*) wurde abfiltriert, gut mit warmem Wasser gewaschen und, da er sich als eine Kaliumverbindung erwies, aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert. Die nunmehr in freier Form vorliegende Säure war in Äther löslich und wurde zum Zwecke der Reinigung durch Schütteln mit wässriger Kalilauge wieder in das in den meisten Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Alkohol) unlösliche Kalisalz zurückverwandelt. Diese Prozedur wiederholte man und kochte schließlich den Körper anhaltend mit Petroläther aus, um Reste von Cerylalkohol zu beseitigen. Die Krystallisation gelingt nicht leicht. In Äther, Alkohol, Chloroform und Essigester ist er leicht, in Eisessig, Aceton und Benzol etwas schwerer löslich, doch fällt er aus allen diesen Lösungsmitteln meist als opalisierende Gallerte aus. Am leichtesten gelingt die Krystallisation, wenn man eine ziemlich verdünnte alkoholische Lösung einige Zeit unter 0° aufbewahrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 278°.

Analyse:

4.225 mg Substanz gaben 4.036 mg H₂O und 11.657 mg CO₂, daher H = 10.69%, C = 75.27%.

Der Körper ist acetylierbar, das Acetylprodukt schmilzt bei 266°. Das Bromadditionsprodukt ist zersetzlich. Die Cholestolreaktion ist positiv (Rotfärbung). Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß der besprochene Stoff mit den analogen Körpern aus der Weißbuchen- und Lindenrinde¹ identisch ist.

Die früher erwähnte Seifenlösung (*E*) lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure ein Gemisch amorpher Harzsäuren, deren weitere Aufarbeitung untunlich erschien.

3. Phlobaphene sind in erheblicher Menge vorhanden.

4. Der wasserlösliche Anteil des Alkoholauszuges enthält Gerbstoffe vom Protokatechutypus, die mittels der Bleisalze isoliert wurden.

Reaktionen:

Eisenchlorid gibt Grünfärbung, später eine dunkle Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Kalzium- und Bariumhydroxyd, Uranylazetat, Ammonmolybdat liefern braune Niederschläge; Bleiazetat, Bromwasser, Zinnchlorid geben gelbbraune Fällungen; Brucin und Kochsalzgelatine fallen graugelb, Formalin-Salzsäure gibt einen gelblichen Niederschlag.

Ferner wurde Invertzucker vorgefunden.

¹ Monatshefte für Chemie, 46, 611 (1925).

Nachweis:

Darstellung des Glukosazons (Fp. 203°); eine Lösung, die pro 100 cm³ 6·8899 g Kupfer aus Fehling'scher Lösung reduzierte, drehte im 2-dm-Rohr 3·6° nach links; daher sind in 100 cm³ 2·0382 g Glukose und 1·8075 g Fruktose enthalten.

Organische Basen ließen sich nicht nachweisen.

5. In dem direkt aus der Rinde bereiteten Wasserauszug fanden sich Polysaccharide wie auch Salze der Oxalsäure und Weinsäure; die letzteren wurden mittels des Verfahrens von Fleischer isoliert.

17. Rote Roßkastanie.

(*Pavia rubra* Lam.)

(Bearbeitet von Minna Stein.)

Der Baum gehört zur Familie der Hippocastanaceen; die Rinde der nahverwandten, gewöhnlichen Roßkastanie (*Aesculus Hippocastanum*) ist vor langer Zeit von Rochleder¹ chemisch untersucht worden, über die Bestandteile der Rinde von *Pavia* liegen bisher keine Angaben vor. Das zur Untersuchung verwendete Material stammte von jüngeren Ästen; es wurde im Mai bei Neuwaldegg gesammelt, seine Menge betrug lufttrocken 8 kg.

1. Der Petrolätherauszug, der eine halbfeste schwarzgrüne Masse bildete, wurde verseift. Die unverseifbaren Anteile befreite man zunächst durch Umfällen aus Essigester von den gelben Begleitstoffen und fraktionierte sie zunächst aus Alkohol, wobei eine in diesem Lösungsmittel schwerer lösliche Partie (A) und eine leichter lösliche (B) erhalten wurden. Der Anteil (A) stellte ein ziemlich schwierig trennbares Gemisch zweier Körper dar; die Isolierung gelang schließlich auf Grund des Umstandes, daß der eine Bestandteil in Petroläther, Äther und Benzol (wie auch in Eisessig) merklich schwerer löslich war wie der andere. Den ersteren konnte man schließlich aus Benzol oder Essigester in glänzenden Krystallblättchen vom Fp. 74° erhalten. Der Stoff ist nicht azetylierbar und zeigt die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes.

Analyse:

1·198 mg Substanz gaben 1·530 mg H₂O und 3·774 mg CO₂, daher H = 14·290%, C = 85·940%.

1·742 mg Substanz gaben 2·230 mg H₂O und 5·496 mg CO₂, somit H = 14·330%, C = 86·070%.

Ähnliche Kohlenwasserstoffe sind von Power und Jutin² aus Eriodictyon und von Power und Salvay³ aus Micromeria isoliert worden.

¹ Wiener Akad. Ber. 10, 70 (1853).

² Chem. Zentralbl., 1907, II, 1, 916.

³ Ebenda, 1908, I, 1, 1292.

Der in den obengenannten Lösungsmitteln etwas leichter lösliche Bestandteil konnte durch eine Fraktionierung aus Äther auf den Fp. 79 bis 80° gebracht werden; aus Alkohol fiel er gallertig aus, besser krystallisierte er aus Essigester oder Trichloräthylen. Eigenschaften und Analyse zeigten, daß Cerylalkohol vorlag.

Analyse:

8.477 mg Substanz gaben 4.387 mg H₂O und 10.441 mg CO₂, daher $H = 14.230\%$,
 $C = 81.890\%$.

Aus den früher erwähnten Anteilen (B) ließ sich durch einen umständlichen Fraktionierungsprozeß endlich ein Körper herausarbeiten, der aus Alkohol in Blättchen, aus Essigester in Nadeln krystallisierte, bei etwa 134° schmolz und sich mit dem Hesse'schen Phytosterin als identisch erwies.

Analyse:

4.388 mg Substanz gaben 4.648 mg H₂O und 12.900 mg CO₂, somit $H = 11.850\%$,
 $C = 80.200\%$.

2.370 mg Substanz gaben 2.545 mg H₂O und 6.960 mg CO₂, daher $H = 12.020\%$,
 $C = 80.120\%$.

Da das Hesse'sche Phytosterin nach Windaus und Hauth¹ ein Gemisch zweier Sterine ist, versuchte man im vorliegenden Falle die Trennung mit Hilfe des Windaus'schen Verfahrens, das auf der Darstellung der gebromten Acetylprodukte beruht, zu bewerkstelligen. Das zunächst hergestellte Acetylderivat des obigen Präparates schmolz bei 118°; bei der nun folgenden Bromierung trat keine Abscheidung des in Äther schwer löslichen Stigmasterinacetattetrabromides ein; Stigmasterin konnte also nur in sehr geringer Menge vorhanden sein. Das Reaktionsprodukt ließ sich durch Umlösen aus viel Äther, dem man eine kleine Menge Methylalkohol zusetzte, ohne Schwierigkeit reinigen; es bildete kleine Nadelchen, die bei 112° schmolzen.

Analyse:

6.898 mg Substanz lieferten 4.379 mg AgBr; daher $Br = 27.020\%$.

Berechnet für C₂₇H₄₅Br₂OCOCH₃: 27.300%.

Somit lag bloß ein Dibromid vor. Demgemäß wurde auch nach der Beseitigung des Broms und nach der Verseifung wieder nur ein niedrigschmelzendes Sterin erhalten. Die aus Petroläther in wasserfreien Nadelchen krystallisierte Substanz schmolz bei 128°; für weitere Krystallisationen reichte das Material nicht aus.

¹ Berl. Ber. 40, 3862 (1907).

Analyse:

2.824 mg Substanz gaben 2.942 mg H₂O und 8.748 mg CO₂, daher $H = 11.56\%$
 $C = 84.51\%$.

Berechnet für C₂₇H₄₄O: $H = 11.54\%$, $C = 84.31\%$.

Daraus folgt, daß das native Produkt im vorliegenden Falle fast ausschließlich aus Sitosterin besteht.

Die bei der Verseifung des Petrolätherauszuges erhaltenen Fettsäuren trennte man in bekannter Weise in feste und flüssige. Die ersteren scheinen viel Myristinsäure zu enthalten, wenigstens wurde ein Produkt erhalten, das seinem Schmelzpunkt (53°) und seiner Zusammensetzung ($H = 12.33\%$, $C = 73.48\%$) nach mit dieser Säure übereinstimmte; doch wurde die Einheitlichkeit dieses Präparates nicht festgestellt. Die flüssigen Fettsäuren zeigten die Jodzahl 88.7, bestanden somit fast ausschließlich aus Ölsäure.

2. Der Ätherauszug ergab keine anderen Bestandteile wie der Petrolätherextrakt.

3. Der Alkoholauszug wurde nach Beseitigung des Lösungsmittels mit warmem Wasser aufgenommen und zur Klärung einige Zeit stehengelassen, wobei sich ein feinpulveriger Niederschlag von Phlobaphenen abschied. Das Filtrat fällte man zunächst mit neutralem Bleiacetat; die aus diesem Bleiniederschlag gewonnenen Gerbstoffe stellten nach dem Eindampfen und Trocknen im Vakuum eine gelbbraune glasige Masse dar, die bei der Kaliumschmelze Brenzkatechin lieferte.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: grüne Färbung, später Niederschlag; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Calcium- und Baryumhydroxyd, Natriumnitrit bei Salzsäurezusatz: braune Niederschläge; Brucin, Kochsalz-Gelatine: gelbliche Fällungen; Bromwasser: gelber Niederschlag; Bleizucker: graugelbe Fällung.

Das Filtrat des mit Bleizucker erhaltenen Niederschlages wurde mit basischen Bleiacetat gefällt, der ziegelrote Niederschlag in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das blau fluoreszierende Filtrat im Vakuum eingedampft. Der gelbliche krystallinische Rückstand wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz verlor bei 120 bis 130° ihr Krystallwasser und schmolz wasserfrei bei 202°.

Analyse:

3.092 mg Substanz gaben 1.422 mg H₂O und 5.562 mg CO₂, somit $H = 5.15\%$
 $C = 49.07\%$.

Berechnet für C₁₅H₁₆O₉ + 1½ H₂O: $H = 5.22\%$, $C = 49.04\%$.

Die Reaktion von Sonnenschein war positiv: mit etwas Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak in Rot umschlägt. Die Substanz ist somit Äsculin

Dies wurde durch die Hydrolyse bestätigt; beim Erhitzen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure färbte sich die Lösung gelb und es schied sich eine krystallinische Substanz ab, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln ausfiel; diese schmolzen bei 272° (unter Zersetzung) und gaben mit Eisenchloridlösung eine Grünfärbung. Auch die Analyse zeigte, daß Äsculetin vorlag.

Analyse:

2.205 mg Substanz gaben 0.943 mg H_2O und 4.465 mg CO_2 , daher $H = 4.78\%$, $C = 55.24\%$.

Berechnet für $C_9H_6O_4 + H_2O$: $H = 4.11\%$, $C = 55.12\%$.

Das Filtrat von der Äsculetinabscheidung lieferte nach dem Ausäthern, nach Entfernung der Schwefelsäure mit Bleikarbonat, nach der Behandlung mit Tierkohle und Einengen im Vakuum bei längerem Stehen Glukose in krystallisiertem Zustande.

4. Der kalt bereitete Wasserauszug der Rinde wurde auf kohlehydratspaltende Fermente (Diastase, Invertase, Glukosidase) geprüft, in allen Fällen mit völlig negativem Ergebnis.

Quantitative Bestimmungen:

1. 12.8632 g Trockensubstanz lieferten 0.5026 g in Petroläther, 0.3253 g in Äther und 2.374 g in Alkohol lösliche Stoffe. 2. 11.0201 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung gaben 0.319 g Gesamtrückstand und 0.006 g Extraktasche; 300 cm^3 derselben Lösung, auf ein Zehntel eingedampft, gaben nach Abzug der Asche 0.077 g Polysaccharide; 100 cm^3 derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 110 cm^3 gebracht, 25 cm^3 des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0.0113 g Cu; 100 cm^3 derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 0.6 cm^3 Lauge (1 $cm^3 = 0.005399$ g KOH). 3. 2.006 g Trockensubstanz hinterließen 0.117 g Asche. 4. 1.9934 g Trockensubstanz lieferten 0.6025 g Rohfaser. 5. 1.2345 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 4.25 cm^3 H_2SO_4 (1 $cm^3 = 0.00570$ g N).

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

Petrolätherauszug	3.91	Reduzierender Zucker	2.67
Ätherauszug	2.53	Lösliche Mineralstoffe	0.54
Alkoholauszug	18.46	Gesamtasche	5.83
Wasserlösliche Stoffe	28.94	Gesamtstickstoff	1.96
Lösliche Polysaccharide	2.33	Rohfaser	30.22
Freie Säure (als KOH)	3.23		

18. Fichte.

(*Picea excelsa* Lk.)

Bearbeitet von Josef Richling.

Da bisher nur Rinden von Laubhölzern untersucht worden waren, schien es wünschenswert, zum Vergleich auch die Rinde

einer Conifere chemisch zu untersuchen. Die Arbeit gestaltete sich wegen der reichlich vorhandenen und schwierig aufzuarbeitenden Harze wesentlich mühsamer wie bei den Laubholzrinden. Während die technisch wichtigen Bestandteile der Fichtenrinde (Terpentinöl, Harz und Gerbstoffe) mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen¹ gewesen sind, liegen bezüglich der übrigen Bestandteile nur sehr dürftige Angaben vor. Als Untersuchungsmaterial diente teils gut gereinigte, lufttrockene Rinde aus dem Semmeringgebiete, teils ein von der Firma Josef Schuster in Klattau (Tschechoslowakei) uns freundlichst zur Verfügung gestellter konsistenter Benzinextrakt.

Bei der Hauptuntersuchung ging man von einem Alkohol-extrakt aus, der vom Lösungsmittel befreit und sodann mit heißem Wasser behandelt wurde, um die in Wasser löslichen Stoffe (*A*) von den darin unlöslichen (*B*) zu trennen. Der Anteil (*A*) enthielt hauptsächlich Gerbstoffe, die mit Rücksicht auf vorhandene Arbeiten² nicht weiter untersucht wurden, und Invertzucker, der durch die Darstellung des Glukosazons (Fp. 204°) nachgewiesen wurde.

Der Anteil (*B*) stellte eine braune, harzige, klebrige Masse dar, die man zunächst durch wiederholte Wasserdampfdestillation von den Terpenen nach Möglichkeit befreite. Sodann versuchte man mit Hilfe indifferenten Lösungsmittel krystallinische Bestandteile zur Abscheidung zu bringen; schon der ursprüngliche Alkohol-extrakt hatte beim Abkühlen eine flockige Abscheidung (*a*) ergeben, ebenso gelang es durch Auflösen des Extraktes in Methylalkohol oder in Aceton und nachfolgende starke Abkühlung krystallinische Niederschläge (*b* und *c*) zu erhalten. Alle diese Niederschläge (*a*, *b* und *c*) vereinigte man zur weiteren Verarbeitung; zunächst waren sie voluminös, braun, von anhaftendem Harze klebrig und schlecht filtrierbar; durch oftmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Tierkohlezusatz gelang es, die harzigen Verunreinigungen zu beseitigen; bei fortschreitender Reinigung erwies sich ein Teil der Substanz als in Alkohol immer schwerer löslich (*M*) und wurde dadurch von den leichter löslichen Anteilen (*N*) getrennt. Die Partie (*M*) enthielt hauptsächlich einen Stoff, der in Alkohol auch in der Hitze nur schwer, in Petroläther und Äther fast unlöslich war und durch Auskochen mit den letzteren Lösungsmitteln gereinigt werden konnte; aus Methyl- und Äthylalkohol fiel er gallertig aus; durch Umfällen aus Eisessig konnte er schließlich weiß erhalten werden. Er schmolz bei 116°.

Analyse:

2·873 mg Substanz gaben 3·278 mg H₂O und 8·092 mg CO₂, somit $H = 12·770\%$
 $C = 76·820\%$

¹ Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 18.

² Pässler, Chem. Zentralbl. 1917, I, 934.

Bezüglich der Einheitlichkeit und Konstitution dieses Stoffes läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes sagen; doch scheint er esterartiger Natur zu sein.

Die Anteile (N) ließen sich durch vielfaches Umkrystallisieren aus Petroläther, Benzin- und Essigester-Methylalkohol reinigen. Sie bildeten ein weißes Pulver von der Schmelzlinie 65 bis 110°. Bei der Verseifung erhielt man als Hauptprodukt des verseiften Anteils Arachinsäure (siehe unten), während aus dem unverseifbaren Anteil durch einen langen krystallisationsprozeß (Petroläther, Holzgeist-Essigester, Trichloräthylen) Cerylalkohol in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Er bildete (aus Petroläther) glänzende Blättchen vom Fp. 79 bis 80°.

Analyse:

3.589 mg gaben 4.587 mg H₂O und 10.760 mg CO₂, daher $H = 14.31\%$,
 $C = 81.76\%$.

Aus den Mutterlaugen des Cerylalkohols erhielt man eine Fraktion vom anscheinend unveränderlichen Fp. 70 bis 71°; es scheint, daß hier ein schwer trennbares Gemisch von Cerylalkohol mit einem niedriger schmelzenden Wachsalkohol vorliegt, wie solche auch schon in anderen Fällen¹ beobachtet worden sind. Auch ist zu berücksichtigen, daß Kaufmann und Friedebach² im Wachs der Fichtennadeln Cetylalkohol gefunden haben, der möglicherweise auch in der Rinde vorkommt.

Eine größere Quantität des früher erwähnten Anteiles (B) wurde direkt verseift; diese Prozedur nahm lange Zeit in Anspruch; die nach jeder Verseifung durch Äther ausschüttelbaren Anteile müssen neuerlich mit alkoholischer Lauge gekocht werden, bis endlich keine merkbare Seifenbildung mehr eintritt.

Die schließlich verbleibenden unverseifbaren Anteile, deren Menge beträchtlich war, bildeten eine amorphe, klebrige, harzige Masse, aus der durch Lösungsmittel kein individualisierbarer Stoff herauszuholen war. Die wässerige Seifenlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei ein starker Geruch nach Vanillin auftrat. Die ausgeschiedenen unlöslichen Säuren bildeten nach dem Waschen und Trocknen eine braune pulverige Masse. Diese zog man zur Gewinnung der Fettsäuren mit kaltem Petroläther aus. Das in reichlicher Menge erhaltene Fettsäuregemisch schmolz zunächst zwischen 54 und 69°. Durch Fraktionierung der freien Säuren aus Petroläther und hierauf der Magnesiumsalze aus Alkohol gelang es folgende Säuren in annähernd reinem Zustande zu isolieren:

¹ Bei *Sambucus nigra* und *Crataegus*.

² Berl. Ber. 55, 1508 (1922).

Arachinsäure, aus dem in Petroläther schwerer löslichen Anteil gewonnen, bildet den Hauptbestandteil; fällt aus Alkohol in sternförmig gruppierten Kryställchen vom Fp. 76° aus.

Analyse:

0.1046 g Substanz gaben 0.1189 g H_2O und 0.2932 g CO_2 , somit $H = 12.72\%$,
 $C = 76.45\%$.

4.402 mg Substanz gaben 5.092 mg H_2O und 12.443 mg CO_2 , daher $H = 12.94\%$,
 $C = 77.11\%$.

3.604 mg Substanz gaben 4.194 mg H_2O und 10.243 mg CO_2 , daher $H = 13.02\%$,
 $C = 77.53\%$.

Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$: $H = 12.91\%$, $C = 76.86\%$.

Stearinsäure, glänzende Blättchen vom Fp. 69° .

Analyse:

0.1712 g Substanz gaben 0.189 g H_2O und 0.4766 g CO_2 , daher $H = 12.35\%$,
 $C = 75.92\%$.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$: $H = 12.76\%$, $C = 75.98\%$.

Palmitinsäure, glänzende Blättchen vom Fp. 63° .

Analyse:

0.1431 g Substanz gaben 0.1566 g H_2O und 0.3920 g CO_2 , daher $H = 12.25\%$,
 $C = 74.71\%$.

Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$: $H = 12.58\%$, $C = 74.92\%$.

Das obenerwähnte Säuregemisch besteht nach Entfernung der Fettsäuren mittels Petroläthers im wesentlichen nur aus Harzsäuren; mit Rücksicht auf die zahlreichen Arbeiten über die Säuren des Fichtenharzes wurde auf eine Trennung dieser Körper nicht eingegangen; es wurde nur konstatiert, daß, wenn man die rohen Harzsäuren in Essigester oder Benzol löst und vorsichtig Petroläther zusetzt, sich in kleiner Menge ein Stoff abscheidet, der nach dem Umfällen aus Benzin schließlich ein weißes Pulver vom Fp. 105 bis 107° bildet und möglicherweise einen bisher unbekannten Bestandteil der Fichtenrinde darstellt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die in indifferenten Lösungsmitteln löslichen Stoffe der Fichtenrinde überwiegend aus Harzen und Terpenen bestehen; ihnen folgen der Menge nach Fettsäuren, als deren Hauptbestandteil Arachinsäure anzusehen ist während Palmitinsäure und besonders Stearinsäure der Menge nach zurücktreten; diese Säuren können wohl nur zum geringen Teil

nativ als Wachsester vorliegen, da die relative Menge des Cerylalkohols nur sehr gering ist; ein Teil ist sicher in Glyzeridform vorhanden, da Glyzerin in nennenswerter Menge unter den Verseifungsprodukten gefunden wurde. Besonders auffallend ist der gänzliche Mangel an sterinartigen Stoffen; wenn auch massenhaft vorhandene Harzstoffe die Auffindung kleiner Mengen von Phytosterinen verhindern, so steht doch jedenfalls fest, daß die hochschmelzenden Sterine, die in den Laubholzrinden so oft in beträchtlicher Menge vorkommen und charakteristische Bestandteile darstellen, hier nicht zu finden sind.

Die Mikrobestimmungen sind von den Herren Dr. A. Friedrich, Ing. R. Milan, Dr. J. Pollak und Dr. R. Strebingen ausgeführt worden, wofür wir ihnen besten Dank sagen.

Gedruoc

B

Beoba
der n
angab
Reihe
posite
gleich
es nöt
Bitters
zu pr

funde
bisher
gleich

Souche
die Un
und z
arten
zeigte
komm
in we
günsti
wegen
die an
Substa

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XVI. Zur Chemie milchsaftführender Pflanzen

2. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung vom 11. November 1926)

Die bei der Untersuchung des *Sonchus arvensis*¹ gemachten Beobachtungen im Zusammenhalt mit den mannigfachen, häufig der nötigen Übereinstimmung entbehrenden, einschlägigen Literaturangaben ließ es wünschenswert erscheinen, die Milchsäfte einer Reihe miteinander verwandten Gattungen aus der Familie der Kompositen chemisch zu untersuchen, um auf dem Wege der Vergleichung zu klareren Ergebnissen zu kommen. Besonders schien es nötig, die unter verschiedenen Namen beschriebenen Sterine und Bitterstoffe möglichst rein darzustellen und auf ihre Individualität zu prüfen.

Im folgenden stellen wir zunächst die experimentellen Befunde zusammen und werden am Schluß dieser Arbeit das gesamte bisher gewonnene fremde und eigene Material einer kritischen Vergleichung unterziehen.

1. *Taraxacum officinale* Wigg.

(Bearbeitet von Edmund Huppert.)

Der analytische Gang war hier derselbe wie er früher bei *Sonchus arvensis* eingeschlagen worden war. So wie dort wurde die Untersuchung zweimal ausgeführt: erstens an der ganzen Pflanze und zweitens am Milchsaft als solchen; bei den folgenden Pflanzenarten sah man von der Analyse der ganzen Pflanze ab, da sich zeigte, daß die charakteristischen Stoffe bloß im Milchsaft vorkommen und ihre Gewinnung aus der ganzen Pflanze wegen der in weit überwiegender Menge vorhandenen Begleitstoffe sich ungünstig gestaltet. Allerdings ist die Gewinnung des Milchsaftes wegen seiner relativ geringen Menge eine sehr mühsame Operation, die auch bei Verwendung reichlichen Materials nur bescheidene Substanzmengen liefert.

¹ Monatshefte für Chemie, 46, 459 (1925).

A. Untersuchung der ganzen Pflanze.

Das Material wurde zur Blütezeit in Schönbrunn gesammelt, an der Luft getrocknet und gepulvert.

1. Der Petrolätherauszug bildete eine dunkelgrüne, zähflüssige Masse.

Kennzahlen:

0.9124 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 8.41 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.008624 g KOH), daher Säurezahl 79.5. 1.863 g Rohfett benötigten zur Verseifung 28.82 cm³ derselben Lauge, daher die Verseifungszahl 133.4. 3.048 g Rohfett lieferten 1.143 g = 37.500% unverseifbare Stoffe.

Diese wurde durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali in einen unverseifbaren Anteil (a) und einen verseifbaren Anteil (b) gespalten. Den ersteren krystallisierte man zunächst aus Alkohol um, wobei sich ein reichlicher, gallertartiger Niederschlag abschied, der weiterhin aus Essigester, Ätheralkohol, Petroläther und Trichloräthylen umkrystallisiert wurde und schließlich den konstanten Fp. 79 bis 80° zeigte. Eigenschaften und Analyse ließen erkennen, daß Cerylalkohol vorlag.

Analyse:

3.628 mg Substanz gaben 10.804 mg CO₂ und 4.526 mg H₂O, daher C = 81.24%, H = 13.96%.

2.709 mg Substanz gaben 8.085 mg CO₂ und 3.416 mg H₂O, somit C = 81.41%, H = 14.11%.

Ber. f. C₂₆H₅₄O: C = 81.67%, H = 14.14%.

Die Mutterlaugen des Cerylalkohols wurden zunächst eingedampft, durch Umfällen aus Essigester von gelbgefärbten Begleitstoffen befreit und zunächst wiederholt aus Alkohol umgefällt, wobei Reste des Cerylalkohols als schwerer lösliche Anteile abgetrennt wurden; die leichter löslichen Partien zeigten nach der Beseitigung des Cerylalkohols gut krystallisierte Beschaffenheit, wiesen aber eine lange Schmelzlinie (150 bis 200°) auf; sie bestanden im wesentlichen aus den beiden Lactucerolen, von denen unten ausführlicher die Rede sein wird.

Der verseifbare Anteil (b) enthielt Fett- und Harzsäuren; die ersteren wurden durch Auflösen in kaltem Petroläther von den letzteren getrennt; das Fettsäuregemisch bildete eine halbfeste Masse, die nach dem Verfahren von Kreis¹ weiter verarbeitet wurde; die festen Fettsäuren zeigten eine Schmelzlinie von 58 bis 65° und bestanden hauptsächlich aus Stearin- und Palmitinsäure, die flüssigen Fettsäuren zeigten eine Jodzahl von 120 und dürften aus Öl- und Linolsäure bestehen.

In dem sauren Filtrat von der Abscheidung der Fettsäuren ließen sich Glyzerin, Cholin und Phosphorsäure, die beiden

¹ Chem. Zeitg., 1895, p. 451.

letzteren
nachwei

2.

und am
deren M
lohnte.

3.

Phloba
Flüssigk
Pulver

enthielt
ständig
kannter
deren w
später e
stoffreag
Brucin,

Im

Bleies C
einer Ko

100

reduzierter
1.240 g u
Fructose g

Au

quecksil
Ätzkali).

4.

enthält
scheiden
Weinsä

3.518 mg

Äp

nachwei
neben w

1.

Äther, 1.2
heißem Wa
lieferten 0
zur Neutr
Lösung w

1 A

letzteren von Lezithin herrührend, mittels der bekannten Reaktionen nachweisen.

2. Der Ätherauszug ergab bei der Verseifung Cerylalkohol und amorphe Harzsubstanzen teils neutraler, teils saurer Natur, deren Menge und Beschaffenheit eine weitere Untersuchung nicht lohnte.

3. Der alkoholische Extrakt wurde zur Abscheidung der Phlobaphene zunächst mit heißem Wasser behandelt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten filtriert. Die Menge der ein braunes Pulver bildenden Phlobaphene war gering. Die wässrige Lösung enthielt Gerbstoffe, die durch Bleizucker nur wenig, dagegen vollständig durch Bleiessig fällbar waren. Aus dem Bleisalz in bekannter Weise gewonnen, bildeten sie eine braune, amorphe Masse, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und später eine schwarzgrüne Fällung gab und auch mit anderen Gerbstoffreagentien, wie Bromwasser, Kupferacetat, Kaliumbichromat, Brucin, Kochsalzgelatine usw. Fällungen lieferte.

Im Filtrat von der Bleifällung ließ sich nach Beseitigung des Bleies Glukose nachweisen. Fruktose scheint zu fehlen, was bei einer Komposite auffallend ist.

100 cm^3 einer Lösung, die im 2 dm-Rohr 4° Ventzke nach rechts drehte, reduzierten aus Fehling'scher Lösung 2·236 g Kupfer; daraus folgt für Glukose 1·240 g und für Fruktose — 0·038 g pro 100 cm^3 ; der geringe negative Wert für Fruktose geht auf die Ungenauigkeit der optischen Bestimmungen zurück.

Auch Cholin dürfte vorhanden sein (Fällung mit Kaliumquecksilberjodid Trimethylaminsgeruch beim Erhitzen mit festem Ätzkali).

4. Der direkt aus der Pflanze gewonnene Wasserauszug enthält durch Alkohol fällbare Polysaccharide und Salze verschiedener Säuren. Nach dem Fleischer'schen Verfahren¹ ließ sich Weinsäure nachweisen, die in Form von Weinstein isoliert wurde.

Analyse:

3·518 mg Substanz gaben 1·610 mg K_2SO_4 ; gef.: K = 20·540%, ber.: 20·770%.

Äpfel- und Zitronensäure ließen sich nicht mit Sicherheit nachweisen, ebensowenig Oxalate, während Sulfate und Phosphate neben wenig Chloriden konstatierbar waren.

Quantitative Bestimmungen.

1. 13·076 g Trockensubstanz ergaben 0·4115 g in Petroläther, 0·2929 g in Äther, 1·2411 g in Alkohol lösliche Stoffe. 2. 17·193 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1 l gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung lieferten 0·604 g Gesamtextrakt und 0·130 g Extraktasche; 100 cm^3 verbrauchten zur Neutralisation 1·4 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 0·0254 g KOH); 90 cm^3 derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 100 cm^3 gebracht; 30 cm^3 der mit trockener Soda

¹ Arch. d. Pharm., 205, 97 (1874).

entbleiten Lösung reduzierten nach Allihn $0.0289 \text{ g Cu} = 0.0154 \text{ g Glukose}$; 350 cm^3 derselben Lösung wurden auf 35 cm^3 eingengt und nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Alkohol gefällt, Gewicht der Polysaccharide nach Abzug der Asche 0.1076 g ; 100 cm^3 derselben Lösung, nach der offiziellen Methode entgerbt, lieferten 0.5557 g Rückstand, somit 0.0483 g Gerbstoffe. 3. 2.1326 g lieferten 0.3440 g Rohfaser. 4. 1.0324 g Trockensubstanz ergaben 0.1526 g Gesamtasche. 5. 1.5587 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl $16.14 \text{ cm}^3 0.1 \text{ norm. H}_2\text{SO}_4$; 1.2498 g verbrauchten nach Kjeldahl 14.73 cm^3 derselben Säure.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe	3.15	Durch Alkohol fällb. Kohlehydrate	1.79
» Äther	2.24	Freie Säure (als KOH)	2.07
» Alkohol	9.49	Rohfaser	16.13
» Wasser	35.13	Extraktasche	7.56
Gerbstoffe	2.81	Gesamtstickstoff	1.55
Glukose	3.33	Gesamtasche	14.78

B. Untersuchung des Milchsaftes.

Die Gewinnung des Milchsaftes erfolgte derart, daß die Pflanze mit der Wurzel ausgestochen, letztere knapp unter den Blättern angeschnitten und der austretende Milchsaft auf Filtrierpapier abgepreßt wurde. Der Milchsaft ist anfänglich weiß, bräunt sich aber rasch an der Luft, hat gleich jenem des *Souchus* einen eigenartigen, an unreifen Mohn erinnernden Geruch, schmeckt bitter, rötet blaues Lackmuspapier, gibt mit alkoholischer Guajac-lösung Blaufärbung, mit Jodkaliumstärkekleister aber keine Reaktion; der Wassergehalt beträgt 69.1% .

Es standen 40 g Trockensubstanz zur Verfügung. Das mit dem Milchsaft getränkte Filtrierpapier zerschnitt man nach dem Trocknen in feine Streifen und extrahierte diese im Soxhlet-apparate.

1. Der Petrolätherextrakt stellte eine bräunliche, ziemlich feste Masse dar. Man kochte diese mit Alkohol aus, wobei ein nicht unbedeutender Anteil (etwa 10%) in Form hellbrauner, knetbarer Klumpen zurückblieb, die sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften unschwer als Kautschuk erkennen ließen. Die alkoholische Lösung lieferte nach dem Einengen eine reichliche, weiße, krystallinische Ausscheidung mit langer Schmelzlinie (150 bis 200°).

Diese Substanz wurde zur Abtrennung von hartnäckig anhaftenden Kautschukresten in möglichst wenig 90% prozentigem Alkohol gelöst, von ungelösten Flocken durch Filtration befreit und auskrystallisieren gelassen. Diese Prozedur wiederholte man mit Methylalkohol und Aceton. Nun folgte eine fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Äther, in deren Verlauf drei Fraktionen gewonnen wurden:

1. Fraktion, Fp. 209 bis 210° .
2. » Schmelzlinie 170 bis 190° .
3. » » 150 » 165° .

Nur die Kopffraktion machte einen einheitlichen Eindruck; sie bildete glänzende Blättchen vom konstanten Fp. 210°.

Analyse:

2·325 mg Substanz gaben 6·894 mg CO₂ und 2·373 mg H₂O, somit C = 80·890%, H = 11·420%.

Dieses Produkt ist trotz seines Verhaltens und seiner Zusammensetzung kein einheitlicher Stoff, da die Schmelzpunkte der reinen Lactucone viel höher liegen (siehe unten). Es wurde wegen seiner geringen Mengen nicht weiter untersucht.

Die beiden anderen Fraktionen mußten zur weiteren Verarbeitung mit alkoholischer Lauge verseift werden. Bei der zweiten Fraktion verfuhr man hierauf so, daß das Reaktionsprodukt vom Alkohol befreit, mit Wasser aufgenommen und mit einer relativ geringen Menge Äther ausgeschüttelt wurde. Dabei ergaben sich drei Schichten: eine ätherische Lösung, eine verhältnismäßig reichliche, feste Zwischenschichte und eine wässrige Lösung. Die erstere enthielt nur wenig einer Substanz, die sich als ein Gemisch von α - und β -Lactuceryl erwies; in der wässrigen Lösung fanden sich die Kalisalze von Essigsäure und höheren Fettsäuren, ebenfalls nur in geringer Menge. Die feste Zwischenschichte krystallisierte nach dem Lösen in siedendem Alkohol in schönen, seidenglänzenden, büschelig gruppierten Nadeln vom Fp. 205°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther konnte der Fp. bis auf 217° gesteigert werden.

Zu demselben Resultat gelangte man auch bei jenem Gemisch, das, wie oben erwähnt, aus der ganzen Pflanze gewonnen worden war. Dort wendete man die fraktionierte Krystallisation der Acetylverbindungen aus Alkohol und die Rückverseifung (ohne besonderen Erfolg) wie auch das systematische Umlösen aus Äther an.

Der so erhaltene Stoff stellt nun das Hesse'sche α -Lactuceryl¹ in annähernd reinem Zustand dar und ist zugleich identisch mit dem von Power und Browning beschriebenen Taraxasterin.² Die englischen Forscher erreichten einen noch etwas höheren Fp. (221 bis 222°).

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: er ist gut löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Am besten krystallisiert er aus Alkohol in Büscheln langer, seidiger Nadeln, die im Exsikkator rasch den Glanz verlieren (Krystallwasser oder -alkohol), aus Äther und Petroläther in kleinen, glänzenden Nadelchen.

Analyse:

a) Des aus der ganzen Pflanze gewonnenen Produktes: 3·505 mg Substanz gaben 10·748 mg CO₂ und 3·674 mg H₂O, somit C = 83·650%, H = 11·730%;

¹ Annal. p. Chemie, 234, 243 (1886).

² Chem. Zentralbl., 1913, I, 2, 1288.

3·024 *mg* Substanz gaben 9·264 *mg* CO₂ und 3·200 *mg* H₂O, somit C = 83·58%, H = 11·84%.

b) Des aus dem Milchsaff gewonnenen Produktes:

2·909 *mg* Substanz gaben 8·927 *mg* CO₂ und 3·044 *mg* H₂O, daher C = 83·72%, H = 11·71%;

3·438 *mg* Substanz gaben 10·537 *mg* CO₂ und 3·561 *mg* H₂O, daher C = 83·61%, H = 11·59%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·140 *mg* Substanz, 2·158 *mg* Kampfer, Depression 6·3°, M. = 413;

0·209 *mg* Substanz, 2·231 *mg* Kampfer, Depression 9·0°, M. = 416.

Drehungsvermögen:

0·356 *g* in 100 *cm*³ Chloroform drehen im 2 *dm*-Rohr 2° Ventzke nach rechts (1° Ventzke = 0·3468 Kreisgrade; daher $[\alpha] = +97·4^\circ$).

Die Substanz zeigt die Reaktionen nach Liebermann (Rotfärbung), nach Hesse-Salkowski (Chloroform farblos, Schwefelsäure gelb), nach Tschugajew (Gelb-, dann Rotfärbung) und Maclachlan (Violett färbung). Sie ist ungesättigt, addiert Brom in Chloroformlösung und reduziert in Aceton gelöstes Permanganat.

Das Acetylprodukt, durch mehrstündiges Erhitzen von α -Lactuceryl mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat dargestellt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bildet glänzende Blättchen vom Fp. 250°.

Analyse:

2·986 *mg* Substanz gaben 8·926 *mg* CO₂ und 3·002 *mg* H₂O, somit C = 81·55%, H = 11·25%;

3·186 *mg* Substanz lieferten 9·497 *mg* CO₂ und 3·172 *mg* H₂O, somit C = 81·32%, H = 11·14%.

Das Propionylprodukt, in analoger Weise dargestellt, bildet ebenfalls silberglänzende Schuppen. Fp. 221° unter Zersetzung.¹

Analyse:

3·049 *mg* Substanz gaben 9·126 *mg* CO₂ und 3·050 *mg* H₂O, daher C = 81·65%, H = 11·19%;

2·585 *mg* Substanz gaben 7·719 *mg* CO₂ und 2·569 *mg* H₂O, somit C = 81·46%, H = 11·12%.

Das Benzoylprodukt, durch längeres Kochen mit Benzoylchlorid erhalten, durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Sodalösung und oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz gereinigt, bildet glänzende Schuppchen. Fp. 257° unter Zersetzung.¹

Analyse:

3·536 *mg* Substanz lieferten 10·829 *mg* CO₂ und 3·261 *mg* H₂O, daher C = 83·51%, H = 10·32%;

¹ Vielleicht noch etwas zu tief gefunden.

3·642 mg Substanz lieferten 11·127 mg CO₂ und 3·347 mg H₂O, daher C = 83·36%,
H = 10·28%.

Die früher erwähnte dritte Fraktion (150 bis 165°) wurde ebenfalls verseift, nach Beseitigung des Alkohols mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Hier ergab sich nur eine geringfügige, feste Zwischenschichte, die abgetrennt wurde (Reste von α -Lactuceryl); aus der Ätherlösung erhielt man eine Substanz, die in der Weise fraktioniert wurde, daß man die aus heißem Alkohol oder Äther sich beim Erkalten abscheidenden Anteile sogleich abfiltrierte (α -Lactuceryl), während man die Mutterlaugen langsam krystallisieren ließ. So erhielt man endlich das in relativ sehr geringer Menge vorhandene β -Lactuceryl annähernd rein. Es ist in Alkohol und Äther etwas leichter löslich wie die α -Verbindung und bildet kurze Nadelchen vom Fp. 155°.

Analyse:

3·524 mg Substanz gaben 10·739 mg CO₂ und 3·681 mg H₂O, somit C = 83·13%,
H = 11·69%;

3·132 mg Substanz gaben 9·586 mg CO₂ und 3·213 mg H₂O, somit C = 83·50%,
H = 11·48%.

Das Acetylprodukt bildet silberglänzende Blättchen vom Fp. 210°. Dieser niedrige Fp. ist auffallend im Vergleich mit den Fp. der analogen Präparate aus *Tragopogon* und *Cichorium Intybus* (siehe unten).

2. Aus dem in Alkohol löslichen Anteil des Milchsaftes wurden durch Wasser reduzierende Zucker und Inosit extrahiert. Der letztere ließ sich durch den Schmelzpunkt und die Scherer'sche Reaktion identifizieren. Der in kaltem Wasser schwer lösliche Anteil des Alkoholauszuges schmeckt sehr bitter, doch gelang die Isolierung des Bitterstoffes wegen der geringen Substanzmenge nicht.

3. Die bloß in Wasser löslichen Anteile des Milchsaftes waren braungefärbt, amorph und von so geringer Menge, daß ihre Untersuchung aussichtslos erschien.

2. *Lactuca sativa* L.

(Bearbeitet von Rosalia Klapholz.)

Der Milchsaft wurde so wie bei *Taraxacum* gewonnen; er ist ihm äußerlich sehr ähnlich, schmeckt aber etwas weniger bitter. Das Material stammt aus Wiener Gemüsegärtnereien.

1. Der Petrolätherauszug, eine gelbe, klebrige Masse darstellend, wurde verseift. Die unverseifbaren Anteile enthielten keine faßbaren Mengen von Kautschuk, hingegen ein Gemisch von α - und β -Lactuceryl, in dem das letztere stark überwog. Es gelang daher hier nicht den α -Körper auch nur einigermaßen rein zu erhalten, zumal auch nicht viel Substanz zur Verfügung stand; man

kam nur zu jenem Reinheitsgrade, den seinerzeit Hesse¹ bei der Darstellung des α -Lactuceros aus dem *Lactucarium Germanicum* (aus *Lactuca virosa*) erreicht hatte.

Hesse hatte den Fp. 179° und die Zusammensetzung: C = 82·47%, H = 11·37% angegeben. Unser Produkt schmolz bei 179 bis 180° und gab bei der Analyse folgende Werte: 4·245 mg Substanz, 12·779 mg CO₂ und 4·306 mg H₂O, daher C = 82·10%, H = 11·27%.

Hingegen gelang es hier leichter, das β -Lactucerosol reinzu- gewinnen. Anfangs schied es sich aus den alkoholischen Mutter- laugen gallertig aus, später gelang es bei sehr langsamem Ver- dunsten der Lösungen, kleine zu kugeligen Drusen vereinigte Krystallnadelchen zu erhalten. Auch Petroläther eignet sich als Lösungsmittel. Fp. 150°.

Analyse:

3·790 mg Substanz gaben 11·653 mg CO₂ und 4·184 mg H₂O, somit C = 83·85%, H = 12·26%;

3·656 mg Substanz gaben 11·231 mg CO₂ und 3·999 mg H₂O, daher C = 83·78%, H = 12·15%.

Drehungsvermögen:

0·25 g in 100 cm³ Alkohol drehen im 2 dm-Rohr 0·70 Ventzke nach rechts, daher $[\alpha] = +48·5^\circ$.

Der Körper gibt die Liebermann'sche und Hesse-Salkowski- sche Reaktion.

2. Der Alkoholauszug schied nach dem Einengen und längerem Stehen eine krystallisierte Substanz ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem wässerigen Alkohol harte, farblose, süßschmeckende Krystalle bildete. Im Kapillarrohr erhitzt, verfärbt sich die Substanz bei 215° und schmilzt gegen 240°. Sie ist optisch inaktiv und reduziert nicht Fehling'sche Lösung. Der Ein- tritt der Scherer'schen Reaktion und die Analyse beweisen, daß Inosit vorliegt.

Analyse:

5·655 mg Substanz gaben 8·319 mg CO₂ und 3·511 mg H₂O, somit C = 40·12%, H = 6·89%;

3·286 mg Substanz gaben 4·816 mg CO₂ und 2·066 mg H₂O, daher C = 39·98%, H = 6·98%.

Ber. f. C₆H₁₂O₆: C = 40·00%, H = 6·66%.

In der Mutterlauge vom Inosit fand sich ein reduzierender Zucker vor und außerdem ein Bitterstoff, der in Chloroform löslich war, jedoch nicht rein gewonnen werden konnte; er scheint von Spuren eines vanillinartig riechenden Stoffes begleitet zu sein.

3. Der Wasserauszug enthält braune, amorphe, schwach sauer reagierende Stoffe, die durch Blei und Kupferacetat sowie

¹ Ann. d. Ch., 234, 243 (1886) und 244, 268 (1888).

durch Alkohol fällbar sind. Die Menge dieser Stoffe ist beträchtlich, doch konnte hinsichtlich ihrer chemischen Natur nichts Sicheres ermittelt werden.

3. *Sonchus asper* L.

(Bearbeitet von Karl Maria Knie.)

Die Pflanze steht dem früher untersuchten *Sonchus arvensis* systematisch ganz nahe; sie findet sich als häufiges Unkraut in den Weingärten der Umgebung Wiens. Der Milchsaft gleicht äußerlich den früher beschriebenen, wird nach dem Austritt rasch braun und fadenziehend und schmeckt sehr bitter.

1. Der Petrolätherauszug wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht, wobei die Hauptmenge in Lösung geht, während Kautschuk in Form brauner Klumpen zurückbleibt. Diese löste man mit Alkohol und Äther, trocknete sie im Vakuum, löste sie in trockenem Benzol und leitete in dieses introse Gase. Das ausgeschiedene Kautschuknitrosid löste man zur Reinigung in Essigester und fällte es daraus durch Äther als einen gelben, pulverigen Niederschlag, der sich über 130° zersetzt.

Analyse:

3.291 mg Substanz lieferten $0.334 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 18° und 745 mm, somit $\text{N} = 11.60\%$.

Der Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ entspricht ein N-Gehalt von 11.47% , doch schwanken die Werte bei den verschiedenen Kautschuknitrositen zwischen 10.6 und 12% .

Die in Alkohol löslichen Stoffe wurden einer fraktionierten Krystallisation unterworfen, in der Hoffnung, die natürlichen Ester der Lactucerole als solche gewinnen zu können; da sich dies als unausführbar erwies, wurden die beiden Hauptfraktionen mit den Schmelzlinien 150 bis 220° und 70 bis 150° , jede für sich verseift; aus der höher schmelzenden Partie konnte man in der früher beschriebenen Weise das α -Lactuceryl gewinnen; doch konnte sein Fp. bloß bis 197° gebracht werden.

Analyse:

3.924 mg Substanz gaben 12.050 mg CO_2 und $4.210 \text{ mg H}_2\text{O}$, daher $\text{C} = 83.80\%$,
 $\text{H} = 12.00\%$.

Das schön krystallisierte Acetylderivat schmolz bei 220° .

Aus der niedriger schmelzenden Partie konnten zwei Stoffe isoliert werden; der eine davon ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und scheidet sich daraus gallertig ab; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigester wird er in glänzenden Blättchen erhalten. Fp. 75° .

Analyse:

3.245 mg Substanz gaben 9.730 mg CO_2 und $4.330 \text{ mg H}_2\text{O}$, somit $\text{C} = 81.77\%$,
 $\text{H} = 14.82\%$.

Der Stoff gibt keine Sterinreaktionen; wahrscheinlich handelt es sich um Cerylalkohol.

Aus den Mutterlaugen dieses Körpers gewann man durch einen langen Fraktionierungsprozeß mittels Petroläthers und Alkohols das β -Lactuceryl vom Fp. 150° .

Analyse:

4·870 mg Substanz lieferten 15·030 mg CO_2 und 5·280 mg H_2O , daher $\text{C} = 84\cdot16\%$,
 $\text{H} = 12\cdot11\%$.

Die bei der Verseifung der beiden oben erwähnten Fraktionen erhaltenen Seifenlösungen wurden hinsichtlich der vorhandenen Säuren untersucht; Essigsäure fand sich auffallenderweise nur in Spuren, während doch nach den Angaben der Literatur¹ die Lactuceryl in Form ihrer Essigsäureester vorkommen sollen; dagegen wurden feste Fettsäuren beobachtet, deren Identifizierung allerdings wegen zu geringer Menge nicht möglich war.

2. Aus dem eingedampften Alkoholextrakt krystallisierte Inosit aus, der durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol gereinigt wurde. Der Körper beginnt bei 213° sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 240° ; er gibt die Reaktionen nach Scherer und Gallois.

Analyse:

4·377 mg Substanz gaben 6·390 mg CO_2 und 2·620 mg H_2O , somit $\text{C} = 39\cdot81\%$,
 $\text{H} = 6\cdot68\%$.

Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: $\text{C} = 40\cdot01\%$, $\text{H} = 6\cdot71\%$.

Aus den Mutterlaugen der Inositabscheidung krystallisierte nach starkem Einengen und längerem Stehen Mannit aus, der durch den Fp. 166° , die Analyse und das Hexaacetylprodukt identifiziert wurde.

Analyse:

4·171 mg Substanz lieferten 6·050 mg CO_2 und 2·940 mg H_2O , somit $\text{C} = 39\cdot56\%$,
 $\text{H} = 7\cdot88\%$.

Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$: $\text{C} = 39\cdot56\%$, $\text{H} = 7\cdot69\%$.

Das Hexaacetylprodukt, aus heißem Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, schmolz bei 119° .

Analyse:

4·110 mg Substanz gaben 7·571 mg CO_2 und 2·381 mg H_2O , somit $\text{C} = 50\cdot24\%$,
 $\text{H} = 6\cdot48\%$.

Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_6$: $\text{C} = 49\cdot76\%$, $\text{H} = 5\cdot99\%$.

Die braunen, bitterschmeckenden Mutterlaugen vom Mannit konnten wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden.

3. Der Wasserauszug enthielt ähnliche Substanzen wie die früher beschriebenen Milchsäfte.

¹ Hesse, l. c.

4. *Tragopogon pratensis* L.

(Bearbeitet von Otto Pollatschek.)

Von dieser Pflanze gelang es eine verhältnismäßig größere Menge Milchsaft zu gewinnen (etwa 120 g Trockensubstanz). Dieser Milchsaft gleicht ganz den früher beschriebenen, reagiert aber auf Jodkaliumstärkekleister.

1. Der Petrolätherauszug wurde zunächst mit 80- bis 90prozentigem Alkohol in der Siedehitze behandelt, wobei der Kautschuk größtenteils ungelöst bleibt. Die Lösung wird eingedampft und neuerlich mit wässrigem Alkohol behandelt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wird der Kautschuk fast restlos beseitigt.

Zur Identifizierung überführte man wie in früheren Fällen den Kautschuk in sein Nitrosit, das als gelbes amorphes Pulver vom Zersetzungspunkt 135° erhalten wurde. Aus dem vom Kautschuk befreiten Substanzgemisch ließ sich zunächst ein niedrigschmelzender Stoff in der Weise gewinnen, daß man in siedendem Alkohol oder Petroläther löste und eine beim Erkalten (nach 10 bis 15 Minuten) sich abscheidende flockige Substanz abfiltrierte. Die Substanz ist zwar nur in sehr geringer Menge vorhanden, bewirkt aber doch, wenn sie nicht beseitigt wird, bei der folgenden Fraktionierung eine unerwünschte Ausdehnung der Schmelzlinien. Der schwer lösliche Stoff wurde zur Reinigung mit alkoholischem Kali behandelt, mit Äther ausgeschüttelt und aus Essigester umkrystallisiert. Er schmolz bei etwa 70° . Trotz dieses niedrigen Schmelzpunktes, der wahrscheinlich durch Spuren von Kautschuk verursacht ist, liegt offenbar Cerylalkohol vor.

Analyse:

3.708 mg Substanz gaben 11.062 mg CO_2 und 4.644 mg H_2O , somit $\text{C} = 81.40\%$, $\text{H} = 13.98\%$.

Ber. f. $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$: $\text{C} = 81.67\%$, $\text{H} = 14.24\%$.

Das so vorbehandelte Substanzgemisch unterwarf man einer systematischen Krystallisation aus 95prozentigem Alkohol, wobei vier Fraktionen erhalten wurden: *A* (130 bis 150°), *B* (170 bis 200°), *C* (200 bis 230°) und *D* (230 bis 250°), die sämtlich nur undeutlich krystallisiert, in kaltem Äthyl- und Methylalkohol schwer, in allen anderen gebräuchlichen Solventien leicht löslich waren.

Die Partie *A* zeigte bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol ein Herabsinken der Schmelzlinie auf 120 bis 125° , während gleichzeitig das Krystallisationsvermögen zunahm. Den Krystallen anhaftende, weiße Körnchen einer Begleitsubstanz (Cerylalkohol?) mußten durch mechanisches Auslesen beseitigt werden. Schließlich erhielt man glänzende Blättchen vom Fp. 118 bis 120° , die in Alkohol schwer, in Essigester und Benzin leichter löslich sind, weder die Liebermann'sche noch die Hesse-Salkowski'sche Reaktion geben und durch alkoholisches Kali nicht chemisch verändert werden.

Analyse:

3·257 mg Substanz gaben 9·796 mg CO₂ und 3·568 mg H₂O, daher C = 82·05%,
H = 12·26%.

Es scheint sich hier um einen spezifischen Milchsftbestandteil zu handeln.

Die Partie B ließ sich durch fortgesetzte Krystallisation zu einem anscheinend einheitlichen Produkt verarbeiten, das bei 193° schmolz und aus Alkohol in breiten, fächerartig vereinigten Nadeln krystallisierte. Auch Benzin ist als Lösungsmittel geeignet.

Analyse:

4·197 mg Substanz gaben 12·564 mg CO₂ und 4·195 mg H₂O, daher C = 81·67%,
H = 11·18%;

3·746 mg Substanz gaben 11·212 mg CO₂ und 3·841 mg H₂O, daher C = 81·65%,
H = 11·47%.

Bei der Verseifung dieser Substanz wurde als saurer Bestandteil eine amorphe, braune, harzartige Substanz, welche die Cholestolreaktion gibt, erhalten, hingegen keine Essigsäure; als alkoholischer Bestandteil fand sich ein in langen Nadeln krystallisierender Stoff vom Fp. 179°, wahrscheinlich ein Gemisch von α - und β -Lactuceryl.

Die Partie C lieferte nach vielfachem Umfällen einen Körper von geringem Krystallisationsvermögen, der sich anfänglich gallertig, bei fortschreitender Reinigung aber in kleinen, glänzenden Schüppchen abschied. Fp. 228 bis 230°; die weniger reinen Anteile der Mutterlaugen schmelzen höher. Die Cholestolreaktion ist deutlich (rot).

Analyse:

4·395 mg Substanz gaben 13·100 mg CO₂ und 4·760 mg H₂O, somit C = 81·29%,
H = 12·15%.

Bei der Verseifung dieses Anteils wurde als saure Komponente eine amorphe Säure harzartiger Natur, hingegen keine Essigsäure gefunden; der alkoholische Bestandteil war β -Lactuceryl. Es bildete, aus Alkohol gewonnen, kleine, rasch verwitternde Nadeln; aus Äther, Essigester und Benzin krystallisiert es weniger gut, aus Benzol, Schwefelkohlenstoff und Trichloräthylen fällt es meist gelatinös aus. Fp. 150°; gibt die Cholestolreaktion und addiert Brom.

Analyse:

4·666 mg Substanz gaben 14·430 mg CO₂ und 4·797 mg H₂O, daher C = 84·36%,
H = 11·51%;

3·529 mg Substanz gaben 10·900 mg CO₂ und 3·760 mg H₂O, daher C = 84·24%,
H = 11·82%.

Kocht man β -Lactuceryl mehrere Stunden lang mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so erhält man ein Acetyl-

¹ Vgl. bei *Lactuca sativa*.

produkt, das aus Alkohol umgefällt, in prächtigen, glänzenden Blättchen krystallisiert und bei etwa 285° unter beginnender Sublimation schmilzt.

Analyse:

3.081 mg Substanz gaben 9.245 mg CO_2 und 3.114 H_2O , somit $\text{C} = 81.83\%$,
 $\text{H} = 11.32\%$.

Die letzte Fraktion *D* lieferte nach vielen Krystallisationen aus Alkohol einen einheitlich aussehenden, in farblosen Blättchen krystallisierenden Stoff vom Fp. 280° , der die Farbenreaktionen nach Liebermann und Hesse-Salkowski zeigt.

Analyse:

3.871 mg Substanz lieferten 11.607 mg CO_2 und 4.079 mg H_2O , daher $\text{C} = 81.77\%$,
 $\text{H} = 11.79\%$;

3.775 mg Substanz lieferten 11.296 mg CO_2 und 3.932 mg H_2O , daher $\text{C} = 81.63\%$,
 $\text{H} = 11.65\%$.

Die Verseifung dieses Produktes ergab als saure Komponente eine harzsäureartige Substanz, ähnlich jener der Fraktion C. Essigsäure wurde nicht gefunden. Der alkoholische Bestandteil war α -Lactuceryl, das zwar schön krystallisiert erhalten wurde, aber nicht rein war, da der Fp. bei 197° lag; das Acetat schmolz schon bei 220° .

Analyse des Acetates:

2.336 mg Substanz gaben 6.986 mg CO_2 und 2.269 mg H_2O , daher $\text{C} = 81.55\%$,
 $\text{H} = 10.87\%$.

2. Im Alkoholauszug fand sich *i*-Inosit, der beim Einengen der Lösung auskrystallisierte.

Analyse:

3.395 mg Substanz gaben 5.084 mg CO_2 und 2.112 mg H_2O , daher $\text{C} = 40.85\%$,
 $\text{H} = 6.91\%$.

Die Mutterlauge wurde völlig eingedampft und mit heißem Wasser behandelt; aus der wässrigen Lösung krystallisierte nach längerem Stehen ein Körper in nadelförmigen Krystallen aus, die den Fp. 165° zeigten. Es lag Mannit vor.

Analyse:

3.863 mg Substanz gaben 5.647 mg CO_2 und 2.814 mg H_2O , daher $\text{C} = 39.88\%$,
 $\text{H} = 8.15\%$;

4.309 mg Substanz gaben 6.286 mg CO_2 und 3.116 mg H_2O , daher $\text{C} = 39.80\%$,
 $\text{H} = 8.09\%$.

Außerdem enthielt die wässrige Lösung gerbstoffartige Körper, die mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und Fällung gaben, auch durch Kupferacetat und Bleizucker fällbar waren; außerdem ließ sich dieser wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform

ein krystallinischer Stoff entziehen, der bei 120° schmolz; er besaß aber nicht, wie zu vermuten war, die Eigenschaften des von älteren Autoren beschriebenen Bitterstoffes; der letztere konnte nicht isoliert werden.

3. Der Wasserauszug bot nicht viel Bemerkenswertes: braune amorphe, nicht näher qualifizierbare Substanzen und geringe Mengen organischsaurer Kalisalze.

5. Cichorium Endivia L.

(Bearbeitet von Amalie Spitzer.)

Das Material stammte aus größeren Gemüsegärten Wiens. Infolge der schlechten Ausbeute konnte nur eine geringe Menge Milchsaft gewonnen werden, so daß die folgende Untersuchung nur als eine vorläufige zu betrachten ist.

Der frische Milchsaft gleicht ganz den früher beschriebenen. Er gibt Oxydasenreaktionen (mit Guajacharzlösung und Jodkaliumstärkekleister); unter dem Mikroskop erweist er sich als eine Emulsion, deren Tröpfchen meist so klein sind, daß sie die Brownsche Bewegung zeigen; daneben finden sich größere Tröpfchen und hie und da kugelige Krystallaggregate.

1. Der Petrolätherauszug wurde wie in den früheren Fällen zunächst mit heißem Alkohol behandelt, um den Kautschuk abzutrennen. Dann folgte eine Fraktionierung aus Alkohol, welche drei Anteile lieferte: *A* (70 bis 120°), *B* (140 bis 160°) und *C* (160 bis 200°). Die in Alkohol am schwersten lösliche Partie *A* gab bei weiterer Krystallisation aus Alkohol und Petroläther einen undeutlich krystallisierenden Stoff vom Fp. 80°, der keine Phytosterinreaktionen zeigte und wahrscheinlich Cerylalkohol darstellte.

Analyse:

3·025 mg Substanz lieferten 8·962 mg CO₂ und 3·812 mg H₂O, daher C = 80·79%,
H = 14·11%.

Die Werte stimmen nicht gut, wahrscheinlich war die Substanz noch nicht ganz rein.

Aus den Mutterlaugen ließ sich ein Stoff isolieren, der silberglänzende Blättchen bildete und bei 120 bis 122° schmolz. Wahrscheinlich ist dies derselbe Körper, der bei Tragopogon aus der dortigen Fraktion *A* dargestellt worden war.

Die Partie *B* ergab nach der Verseifung als alkoholischen Bestandteil ein Produkt, das nach oftmaligem Umfällen aus Alkohol den Fp. 155° zeigte und jedenfalls β -Lactuceryl darstellte; doch konnte der Körper nicht analysenrein erhalten werden.

Aus der Partie *C* gewann man durch Verseifung ein Produkt, das seinem Aussehen und Verhalten nach als α -Lactuceryl zu betrachten war. Fp. 199°.

Die bei der Verseifung der Fraktionen *B* und *C* erhaltenen verseiften Anteile enthielten keine nachweisbaren Mengen Essigsäure, wohl aber fettsäureartige Stoffe.

2. Aus dem Alkoholauszug schied sich nach dem Einengen Inosit ab, der durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden konnte.

Analyse:

4.674 mg Substanz gaben 6.941 mg CO₂ und 2.866 mg H₂O, daher C = 40.51%, H = 6.86%.

Außerdem fand sich ein Bitterstoff vor, der aber nicht näher untersucht werden konnte.

3. Der Wasserauszug bot nichts Bemerkenswertes.

4. Der mit 2prozentiger Lauge bereitete Auszug lieferte bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure eine bräunliche Fällung, die eiweißartiger Natur sein dürfte (Millon'sche und Xanthoproteinreaktion).

6. *Cichorium Intybus* L.

(Bearbeitet von Josef Richling.)

Das Einsammeln des Milchsaftes erfolgte zur Zeit der Zichorien-ernte im Oktober zu Engelhartstetten im Marchfeld, wo die Pflanze zur Kaffeesurrogaterzeugung in größerem Umfang gebaut wird. Bei der Ernte werden die Wurzeln ausgegraben und die Blätter am Grunde abgeschnitten; der aus den verletzten Wurzelstellen austretende Milchsaft wurde mittels eines Porzellanspatels in ein Stöpselglas gebracht und dieses sorgfältig verschlossen; dieses Verfahren erwies sich, da die Pflanze milchsaftreich ist, vorteilhafter als das Aufsaugen in Filtrierpapier.

Der Milchsaft gleicht äußerlich ganz den früher beschriebenen: er ist weiß, klebrig, bitter, reagiert schwach sauer und enthält 64% Wasser. Nach einigem Stehen scheidet sich ein breiiger Niederschlag aus, die darüber befindliche wässrige Flüssigkeit dunkelt bei einigem Stehen nach; zur Konservierung wurde die ganze Masse mit Alkohol gemischt und dieser später samt der Hauptmenge des Wassers im starken Vakuum abgetrieben; den Rückstand trocknete man vor der weiteren Verarbeitung vollends im Vakuumexsikkator; er bildete eine graubraune feste Masse.

1. Der Petrolätherauszug lieferte nach wiederholtem Auskochen mit 80prozentigem Alkohol einen nicht unbedeutenden Rückstand in Gestalt zäher, brauner Klumpen, die sich als Kautschuk erwiesen; der Nachweis erfolgte durch die Darstellung des Nitrosits, das nach der Reinigung als gelbes, bei 135° sich zersetzendes Pulver erhalten wurde; von einer Analyse konnte abgesehen werden.

Aus dem in Alkohol löslichen Anteil erhielt man durch eine weitläufige Fraktionierung aus Alkohol auf Grund der zunehmenden

Löslichkeit in diesem Solvens folgende fünf Fraktionen: *A* (60 bis 85°), *B* (117 bis 120°), *C* (145 bis 155°), *D* (172 bis 175°) und *E* (190 bis 194°).

Aus der Partie *A* konnte wegen ihrer geringen Menge keine einheitliche Substanz isoliert werden; möglicherweise enthält sie Cerylalkohol.

Die Partie *B* lieferte nach weiterer Krystallisation aus Methylalkohol eine krystallinische Substanz, die bei 118 bis 120° schmolz und wahrscheinlich mit den analogen Körpern aus *Tragopogon* und *Cichorium Endivia* identisch ist.

Die Fraktion *C* erwies sich als ein in seine Komponenten nicht auflösbares Gemisch und wurde daher nicht weiter behandelt.

Während die drei ersten Fraktionen als undeutlich krystallinische Pulver erschienen, zeigten die beiden folgenden gut krystallisierte Beschaffenheit.

Aus der Fraktion *D* erhielt man durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol lange Nadeln vom Fp. 175°.

Analyse:

3·057 mg Substanz gaben 9·025 mg CO₂ und 3·201 mg H₂O, daher C = 80·54%,
H = 11·72%.

Ein ganz ähnliches Produkt gewann man auf gleiche Weise aus der Fraktion *E*. Es bildete fächerförmig gruppierte Nadeln vom Fp. 194° und zeigte dieselbe Zusammensetzung.

Analyse:

3·935 mg Substanz gaben 11·683 mg CO₂ und 4·095 mg H₂O, somit C = 80·97%,
H = 11·64%.

Dieser Stoff zeigt die größte Ähnlichkeit mit dem analogen Körper aus *Tragopogon* (Fraktion *B*).

Im ganzen befriedigte die Fraktionierung der nativen Stoffe ebensowenig wie bei *Tragopogon*; daher griff man bei der Hauptpartie des Petrolätherauszuges doch wieder zur Verseifung; die hierbei erhaltene wässrige Seifenlösung lieferte bei der Zerlegung mit Mineralsäure eine amorphe, braune Ausscheidung, die keine Harzsäuren, hingegen Fettsäuren enthielt. Von diesen konnte Stearinsäure in reinem Zustand isoliert werden (Fp. 68 bis 69°).

Analyse:

2·823 mg Substanz gaben 7·826 mg CO₂ und 3·189 mg H₂O, somit C = 75·63%,
H = 12·64%.

Ber. f. C₁₈H₃₆O₂: C = 75·98%, H = 12·76%.

Die übrigen Fettsäuren waren in so geringer Menge vorhanden, daß sich ihre Identifizierung als unmöglich erwies; hingegen gelang hier der Nachweis der Essigsäure mit voller Bestimmtheit.

Der bei der Verseifung mit alkoholischem Kali erhaltene unverseifbare Anteil war von krystallinischer Beschaffenheit und schmolz

bei 179 bis 182°; das Gemisch hielt sich hartnäckig auf dieser Schmelzlinie; ähnliches war auch in früheren Fällen beobachtet worden.¹ Nur durch eine langwierige Fraktionierung aus Petroläther und Äther, deren Erfolg von dem Vorhandensein ausreichender Substanzmengen abhängig ist, gelang es zwei Anteile zu trennen, deren einer (A) bei 155 bis 162°, der andere (B) über 180° schmolz. Die Partie (B) konnte durch oftmaliges Umkrystallisieren auf den Fp. 197° gebracht werden; da aber dieser nach den früheren Erfahrungen noch nicht befriedigte, acetylierte man das Produkt, fraktionierte die Acetylverbindung aus Alkohol und stellte aus dieser durch Rückverseifung die Stammsubstanz wieder her, die nunmehr bei 206° schmolz. Zur weiteren Reinigung versuchte man das von Windaus und Hauth² bei den Phytosterinen angewandte Verfahren, die bromierten Acetylprodukte darzustellen und zu fraktionieren. Da die letzteren aber im vorliegenden Falle nicht krystallisierten, unscharfe Schmelzpunkte zeigten und sich der Fraktionierung nicht günstig erwiesen, wurde von diesen Verfahren weiterhin abgesehen.

Das obige Produkt vom Fp. 206° ist offenbar das α -Lactuceryl.

Analyse:

3·311 mg Substanz gaben 10·130 mg CO₂ und 3·460 mg H₂O, daher C = 83·46%,
H = 11·68%.

Drehungsvermögen:

0·266 g Substanz in 100 cm³ Chloroform drehen im 2 dm-Rohr 1·45° Ventzke nach rechts; da 1° Ventzke gleich 0·3468 Kreisgraden ist, so beträgt $[\alpha] = +94·5^\circ$.

Die Liebermann'sche und Hesse'sche Reaktionen sind positiv, Brom wird in Chloroformlösung addiert. Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Blättchen vom Fp. 220°.

Analyse:

1·102 mg Substanz gaben 3·253 mg CO₂ und 1·150 mg H₂O, daher C = 80·58%,
H = 11·58%.

Aus diesen Daten geht hervor, daß das Produkt trotz aller Bemühungen noch nicht ganz rein war.

Aus der Partie (A) ließ sich durch oftmaliges Umkrystallisieren daß β -Lactuceryl in annähernd reinem Zustand gewinnen. Es bildete kleine, glänzende, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, die an der Luft oder im Exsikkator bald ihren Glanz verlieren und bei 152° schmolzen.

Analyse:

3·198 mg Substanz gaben 9·820 mg CO₂ und 3·640 mg H₂O, daher C = 83·77%,
H = 12·76%.

¹ Siehe bei *Lactuca sativa*.

² Berl. Ber., 39, 4378 (1906) und 40, 3681 (1907).

Drehungsvermögen:

1.1861 g in 100 cm³ Chloroform gelöst, drehen im 2 dm-Rohr 3.3° Ventzke nach rechts, daher $[\alpha] = +48.2^\circ$.

0.8404 g in 100 cm³ Chloroform gelöst, drehen im 2 dm-Rohr 2.4° Ventzke nach rechts, somit $[\alpha] = +49.5^\circ$.

Der Körper gibt die Reaktionen nach Liebermann und Hesse-Salkowski und addiert Brom in Chloroformlösung.

Das Acetylprodukt bildet glänzende Blättchen, die bei 282° schmelzen.

Analyse:

4.816 mg Substanz gaben 14.564 mg CO₂ und 4.835 mg H₂O, somit C = 82.50%, H = 11.24%.

2. Der Alkoholauszug schied nach dem Einengen einen hellbraunen Niederschlag (C) aus, der durch Absaugen von der syrupösen Mutterlauge (D) getrennt wurde.

Der Anteil (C) erwies sich als in Chloroform größtenteils löslich; die geringe Menge darin unlöslicher Substanzen zeigte das gleiche Verhalten wie die Partie (D) und wurde mit dieser vereinigt. Den Rückstand der Chloroformlösung behandelte man wiederholt mit warmem Wasser und zerlegte ihn dadurch in einen in Wasser löslichen Anteil (E) und einen darin unlöslichen (F).

Der Anteil (E) ließ sich aus heißem Wasser und aus Alkohol umfällen; wurde zur wässrigen Lösung Alkohol zugefügt, so fiel bei einer bestimmten Konzentration die Substanz ölig aus; aus 95prozentigem Alkohol konnte sie in perlmutterglänzenden Schuppen, aus heißem Wasser in oktaedrischen, durchsichtigen Körnchen erhalten werden. Sie schmilzt bei 215° und schmeckt sehr bitter.

Analyse:

4.200 mg Substanz gaben 10.00 mg CO₂ und 2.080 mg H₂O, daher C = 64.96%, H = 5.54%.

4.069 mg Substanz lieferten 9.700 mg CO₂ und 2.180 mg H₂O, daher C = 65.03%, H = 5.99%.

Molegewichtsbestimmung nach Barger-Rast:

0.834 mg Substanz in 59.57 mg Alkohol; Lösung osmotisch gleich 0.04 molarer, alkoholischer Azobenzollösung, daher M = 350.

Diesen Werten entspricht die Formel C₁₈H₂₀O₆ mit den Zahlen: C = 65.04%, H = 6.06%, M = 332.3.

Drehungsvermögen:

1.6522 g Substanz in 100 cm³ Alkohol drehen im 2 dm-Rohr 5.35° Ventzke nach rechts, daher $[\alpha] = +56.2^\circ$.

Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, in Alkohol leicht, in Äther nicht löslich; er reagiert neutral, reduziert Fehling'sche Reagens und ammoniakalisches Silbernitrat. Er ist stickstofffrei. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen verkohlt die Substanz. Die Reaktion von Molisch (mit α -Naphtho

und Schwefelsäure) gab eine olivgrüne Färbung; bei der Hydrolyse mit 3prozentiger Schwefelsäure konnte die Abspaltung eines Zuckers nicht konstatiert werden (keine Reaktion mit Phenylhydrazin, Reaktion nach Molisch: keine Violett-, sondern Grünfärbung).

Auf Grund der Eigenschaften und der Zusammensetzung des Körpers kann kein Zweifel bestehen, daß er identisch ist mit dem von Kromayer¹ aus der *Lactuca virosa* isolierten Lactucin, das nach der Angabe dieses Autors die Zusammensetzung: $C = 65.23\%$, $H = 6.68\%$ zeigt. Auch einigen anderen Bitterstoffen, wie dem Columbin, Limonin, Quassiin und Pikrasmin steht er in der Zusammensetzung und teilweise auch hinsichtlich seiner Eigenschaften nahe. Hingegen ist er gänzlich verschieden von dem Bitterstoff, den Grafe² in der Zichorienwurzel gefunden und als ein amorphes, zersetzliches Fruktosid eines Körpers vom Protokatechutypus beschrieben hat. Vielleicht handelt es sich hier um einen zweiten Bitterstoff, dessen auch die ältere Literatur³ unter dem Namen Lactucapikrin Erwähnung tut.

In der Mutterlauge des Lactucins fand sich noch in geringer Menge ein anderer Stoff vor, der aus Alkohol in langen, durchsichtigen Nadeln vom Fp. 104° krystallisierte.

Analyse:

4.720 mg Substanz gaben 7.990 mg CO_2 und 2.520 mg H_2O , daher $C = 46.16\%$, $H = 5.97\%$.

Molegewichtsbestimmung nach Barger-Rast:

3.754 mg Substanz in 474.493 mg Chloroform; Lösung osmotisch schwächer als 0.015 molare, stärker als 0.0125 molare Azobenzollösung; daher $525 < M < 630$.

Diesen Werten würde die Formel $C_{20}H_{32}O_{16}$ entsprechen, bei welcher das Verhältnis von H und O dasselbe ist wie bei Wasser und vielen Kohlehydraten.

Zur näheren Charakterisierung dieses Stoffes reichte die vorhandene Menge nicht aus.

Aus dem früher erwähnten Anteil (F) des Chloroformauszuges ließ sich ein Körper isolieren, der aus Alkohol in Form kleiner Körnchen vom Fp. 205° ausfiel. Man hielt ihn anfangs für einen Rest des α -Lactuceros, doch erwies er sich bei näherer Untersuchung doch als verschieden. Da nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, sind die vorläufig ermittelten Daten nicht als feststehende zu betrachten.

Analyse:

1.303 mg Substanz gaben 3.645 mg CO_2 und 1.120 mg H_2O , daher $C = 76.30\%$, $H = 9.61\%$.

¹ Arch. d. Pharm., 155, 6 (1861).

² Biochem. Zeitschr., 68, 1 (1915).

³ Husemann-Hilger, Die Pflanzenstoffe. 1881.

Drehungsvermögen:

0.1868 g in 100 cm³ Alkohol drehen im 2 dm-Rohr 0.94° Ventzke nach rechts; daher $[\alpha] = +87.3^\circ$.

Die oben erwähnte syrupöse Partie (D) wurde mit heißem Wasser behandelt, wobei ein Teil ungelöst blieb; diese Partie nahm nach öfterem Umfällen aus Alkohol (unter Tierkohlezusatz) die Gestalt eines schwach gelblichen Pulvers von nicht deutlich kristallinischer Struktur an; der saure Geschmack und die Löslichkeit in wässriger Lauge weisen darauf hin, daß die Substanz, deren Einheitlichkeit noch nicht feststeht, wenigstens der Hauptsache nach aus einer organischen Säure besteht.

Das Produkt schmilzt bei 195 bis 200° unter Zersetzung, ist unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in heißem Alkohol und gibt keine Cholestolreaktion. Aus alkalischer Lösung wird die Substanz in Flocken gefällt. Es scheint sich um einen spezifischen Stoff zu handeln.

Der in Wasser lösliche Anteil der Partie (D) schied nach dem Einengen und längerem Stehen zweierlei Krystalle aus: Nadeln und Körnchen; sie wurden mechanisch voneinander getrennt. Die Nadeln erwiesen sich durch die Reaktionen und die Analyse als saures Kaliumoxalat.

1.701 mg scharf getrocknete Substanz gaben 1.138 mg K₂SO₄, daher K = 30.02.
2.217 mg Substanz gaben 1.508 mg K₂SO₄, daher K = 30.520/0.

Ber. f. KHC₂O₄: K = 30.520/0.

Die in größerer Menge vorhandenen körnchenartigen Krystalle erwiesen sich als Kaliumtetraoxalat.

2.192 mg gut getrocknete Substanz lieferten 0.899 mg K₂SO₄, daher K = 18.41.
Ber. f. KHC₂O₄·H₂C₂O₄: 17.880/0.

Die aus dem Kalisalz dargestellte Säure zeigte den für Oxalsäure charakteristischen Sublimationspunkt 189°.

Aus der Mutterlauge der Kaliumoxalate kristallisierte eine sehr kleine Menge von Mannit aus, der nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol den Fp. 165 bis 166° zeigte.

Ein Teil der nach Ausscheidung des Mannits verbleibenden Mutterlauge wurde auf Zucker geprüft; es ergab sich, daß Invertzucker mit stark überwiegender Fruktose vorlag.

Nachweis:

Darstellung des Osazons (Fp. 204 bis 205°); eine Lösung, von der 100 cm 1.1485 g Kupfer aus Fehling'scher Lösung abschieden, drehte im 2 dm-Rohr 2.6° Ventzke nach links; daraus folgt Glukose = 0.116 g und Fruktose = 0.5431 g in 100 cm³.

Ein anderer Teil der obigen Flüssigkeit gab mit Kaliumquecksilberjodid eine gelbe Fällung, die bei der Lasseigne'schen Probe sich als stickstoffhaltig erwies; welcher Art die stickstoffhaltigen Substanzen sind, konnte nicht ermittelt werden.

3. Der Wasserauszug ergab nichts Bemerkenswertes; er enthielt eine geringe Menge durch Alkohol fällbarer Kohlehydrate und Salze von Säuren, die nach der Fleischer'schen Methode getrennt wurden; Weinsäure und Oxalsäure ließen sich mit Sicherheit nachweisen, hingegen keine Äpfel- und Zitronensäure; ferner fanden sich Chloride und Sulfate in geringer Menge.

4. In dem mit 2prozentiger Lauge bereiteten Auszug konnten keine definierbaren Stoffe festgestellt werden.

7. *Scorzonera hispanica* L.

(Bearbeitet von Minna Stein.)

Die zur Untersuchung dienenden Schwarzwurzeln waren in Wiener Gemüsegärtnereien im Monat Oktober geerntet worden. Der gewonnene Milchsaft glich völlig den früher beschriebenen und lieferte bei der Analyse auch ganz ähnliche Ergebnisse.

1. Der Petrolätherauszug enthielt Kautschuk, der so wie in den früheren Fällen abgetrennt und durch die Darstellung des Nitrosits identifiziert wurde.

Analyse:

5.687 mg Substanz gaben 0.576 cm³ N (bei 737 mm und 19°), daher N = 11.500%.

Der übrige Teil des Petrolätherextraktes wurde verseift. Die Fraktionierung des unverseifbaren Anteils verlief wenig befriedigend, was zum Teil durch die beschränkte Substanzmenge verursacht war. Ohne besondere Schwierigkeit gelang die Isolierung des β -Lactuceros, das in kleinen Nadelchen vom Fp. 154° erhalten wurde.

Analyse:

2.150 mg Substanz gaben 6.644 mg CO₂ und 2.235 mg H₂O, daher C = 84.300%,
H = 11.630%.

2.217 mg Substanz gaben 6.847 mg CO₂ und 2.267 mg H₂O, daher C = 84.250%,
H = 11.440%.

Hingegen gelang es nicht, das α -Lactuceros in einigermaßen reinem Zustand zu gewinnen; man kam durch fortgesetztes Umkrystallisieren zu einem gut krystallisierenden Produkt vom Fp. 179°, das bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther seinen Schmelzpunkt nicht merklich änderte; auch die Fraktionierung des zunächst bei 210° schmelzenden Acetylproduktes aus Alkohol führte nicht zum Ziele; da nur wenig Substanz vorhanden war, mußte auf die Reindarstellung des α -Lactuceros verzichtet werden; die Analyse des Produktes zeigt, daß es sich tatsächlich um das Gemisch der beiden Lactuceros handelt.

3.411 mg Substanz gaben 10.510 mg CO₂ und 3.641 mg H₂O, somit C = 84.080%,
H = 11.950%.

In den bei der oben erwähnten Verseifung erhaltenen verseiften Anteilen ließen sich weder höher molekulare Fett- noch Harzsäuren, wohl aber Essigsäure nachweisen.

2. Aus dem Alkoholauszug konnte Inosit in krystallisiertem Zustand gewonnen werden. Farblose Krystallkörner, die bei 214° sich dunkel färben und gegen 240° sich zersetzen; Scherer'sche Reaktion positiv.

Analyse:

4·356 mg Substanz lieferten 6·431 mg CO₂ und 2·598 mg H₂O, daher C = 40·280%, H = 6·670%.

Ber. f. C₆H₁₂O₆: C = 40·010%, H = 6·710%.

Der Bitterstoff (Lactucin) ist vorhanden, konnte aber nicht in reinem Zustand erhalten werden.

3. Der Wasserauszug ergab nichts Erwähnenswertes.

Es sind nunmehr, wenn man die Arbeiten früherer Forscher mit einbezieht, in der Familie der Kompositen die Milchsäfte von neun Arten aus sechs Gattungen, die sämtlich der Untergruppe der Cichoriaceen angehören, mehr oder weniger eingehend untersucht worden. Diese chemischen Untersuchungen haben zumindest in qualitativer Beziehung eine weitgehende Übereinstimmung in der Zusammensetzung dieser Milchsäfte ergeben und höchstwahrscheinlich gilt dies auch für eine Reihe weiterer Gattungen wie *Leontodon*, *Crepis*, *Hieracium*, *Mulgedium*, *Prenanthes* u. a.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser vergleichenden Analysen sind folgende:

1. Sämtliche Milchsäfte enthalten mit einer einzigen fraglichen Ausnahme (*Lactuca sativa*), die auf die Unzulänglichkeit der Materialmenge zurückzuführen sein dürfte, Kautschuk.

2. Sie enthalten ferner zwei sterinartige Alkohole in Esterbindung, die im Laufe der Zeit verschiedene Namen erhalten haben (Lactucerylalkohol und Lactuceryl nach Hesse¹ und Kassner,² Lactucol nach Pomeranz und Sperling,³ Taraxasterin und Homotaraxasterin nach Power und Browning⁴). Sie sind nur schwer voneinander zu trennen, woraus sich die differierenden Angaben der früheren Autoren erklären. Die bisher gewonnenen reinsten Produkte haben folgende Eigenschaften (wir verwenden wie im früheren die Hesse'sche Nomenklatur):

α -Lactuceryl, Fp. 221°, schöne, lange Nadeln mit Krystallwasser, das leicht abgegeben wird (nach Power und Browning 2½ Moleküle); $[\alpha] = +96$ bis 97° ; Zusammensetzung: C = 84·450%, H = 11·700%; Molgewicht: 414·5.

¹ Ann. d. Chemie, 234, 243 (1886) u. 244, 268 (1888).

² Ebenda, 238, 220 (1887).

³ Monatshefte der Chemie, 25, 785 (1904).

⁴ Chem. Zentralbl., 1913, I, 2, 1288.

Power und Browning, die das bisher reinste Präparat gewonnen haben, geben dem Körper die Formel $C_{29}H_{48}O$, die mit unserer Molekulargewichtsbestimmung in Einklang steht. Er ist bisher nur aus *Taraxacum* mit dem hohen Fp. 221° gewonnen worden, u. zw. deshalb, weil hier die α -Verbindung der Menge nach stark überwiegt. Die Annahme, daß bei *Taraxacum* ein singulärer Stoff (Taraxasterin) vorliege, der bei den Milchsäften der verwandten Gattungen durch eine niedriger schmelzende, homologe oder isomere Verbindung ersetzt sei, erscheint überflüssig und auf Grund des gesamten Beobachtungsmaterials unwahrscheinlich. Man braucht nur die folgende Reihe von Angaben zu betrachten:

Autor	Pflanzenart	Kohlenstoffgehalt %	Wasserstoffgehalt %	Schmelzpunkt	Drehungsvermögen
Hesse (1886)	<i>Lactuca scariola</i>	82·37	11·38	179°	?
Stern und Zellner (1925)	<i>Sonchus arvensis</i>	83·15	11·96	194°	52°
Richling (1926)	<i>Cichorium Intybus</i>	83·46	11·68	206°	$+94\cdot5^{\circ}$
Huppert (1926)	<i>Taraxacum officinale</i>	83·72	11·71	217°	$+97\cdot4^{\circ}$
Power und Browning (1913)	<i>Taraxacum officinale</i>	84·45	11·70	221°	$+96\cdot3^{\circ}$

um zu erkennen, daß augenscheinlich mit zunehmender Reinheit des Körpers sich der Schmelzpunkt, der Kohlenstoffgehalt und das Drehungsvermögen erhöhen.

β -Lactuceryl, Fp. 150° , kurze Prismen oder Nadeln mit Krystallwasser, das leicht abgegeben wird; $[\alpha] = +48^{\circ}$; Zusammensetzung: $C = 84\cdot25\%$, $H = 11\cdot86\%$. Power und Browning geben dem Körper die Formel $C_{25}H_{40}O$, die mit den von uns gefundenen höchsten Werten ziemlich übereinstimmt, doch liegen die Werte für den α - und β -Körper so nahe, daß es sich wohl auch um isomere Körper handeln könnte.

Die β -Verbindung überwiegt häufig der Menge nach; unsere Befunde bezüglich der Konstanten weichen erheblich von denen Powers und Browning ab; da wir die β -Verbindung mehrfach mit ganz gleichen Eigenschaften gewonnen haben, möchten wir unsere Werte für die wahrscheinlicheren halten.

3. Noch nicht völlig geklärt ist die Frage, welche Zusammensetzung und welche Konstanten den esterartigen Muttersubstanzen der Lactuceryl, wie sie nativ in den Milchsäften vorkommen, zuzuschreiben sind. Diese Körper sind in der Literatur als Lactucerin,¹

¹ Hesse, l. c.; Thieme und Ruickhold, zitiert bei Ludwig, Arch. der Pharm., 100, 1 (1847).

Lactucon¹ und Taraxacerin² bezeichnet worden. Schon Lenoir (l. c.) hatte angegeben, daß diese Stoffe beim Erhitzen Essigsäure abspalten und Hesse (l. c.) behauptete, daß das natürliche Lactucerin »in der Hauptsache und in der Regel die Monoacetylverbindung des α -Lactucerols enthält,« daß es aber kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch zweier Acetylverbindungen sei. Die α -Verbindung soll bei 210°, die β -Verbindung bei 230° schmelzen. Der Umstand, daß das native α -Lactucon tiefer schmilzt als das aus dem α -Lactucerol durch Acetylierung rekonstruierte, veranlaßte Hesse die Existenz einer Mono- und einer Diacetylverbindung anzunehmen, von denen die erstere mit dem nativen Produkt identisch ist. Die Mono- verbindung soll durch kurzes Erwärmen des α -Lactucerols mit Essigsäureanhydrid, die Diverbindung durch zweistündiges Kochen mit demselben Reagens erhalten werden. Ähnliches soll auch für die β -Verbindung gelten. Auch Pomeranz und Sperling haben ein Lactucon und aus diesem durch Verseifung ein Lactucol (= Lactucerol) erhalten, das bei der Acetylierung wieder die ursprüngliche Substanz ergab.

Aus unseren Erfahrungen ergibt sich folgendes: Das reine α -Lactucerolacetat schmilzt bei 250°, das β -Acetat über 280°. Hesse hatte also darin recht, daß die β -Verbindung höher schmilzt wie die α -Verbindung, nur waren die Körper, mit denen er arbeitete, nicht nur Gemische von α - und β -Lactucerol, sondern, wie aus den Analysenwerten hervorgeht, auch noch mit anderen kohlenstoffärmeren Substanzen verunreinigt. Daher seine niedrigen Schmelzwertswerte. Das Präparat von Pomeranz und Sperling war offenbar ein ziemlich unreines β -Lactucerol.

Die Trennung der esterartigen Muttersubstanzen, die wir ohne Rücksicht auf ihre saure Komponente als Lactucone bezeichnen wollen, ist nach unseren Beobachtungen noch weit schwieriger als die der Lactucerole und hat, wie unsere Versuche bei *Taraxacum*, *Tragopogon* und *Cichorium Intybus* zeigen, bisher zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt; auch wir sind zu ähnlichen Substanzen gekommen, wie sie in der Literatur beschrieben sind (insbesondere auch zu einem scheinbar einheitlichen Produkt vom Fp. 210°), aber diese Körper können unseres Erachtens kaum als einheitliche Stoffe angesehen werden; selbst das aus *Tragopogon* gewonnene Lactucon vom Fp. 250°, das seinem Fp. nach als reines α -Lactucerolacetat hätte betrachtet werden können, gab bei der Verseifung ein Lactucerol vom Fp. 197°, dessen Acetylprodukt bei 220° schmolz, also offenbar ein unreines Produkt war und außerdem fanden sich in dem verseiften Anteil harzsäureartige Stoffe vor. Dieser Umstand, wie auch die bei *Cichorium Intybus* beobachtete Anwesenheit relativ erheblicher Mengen von Stearinsäure

¹ Lenoir, Ann. d. Chemie, 60, 83 (1846); Ludwig, Arch. d. Pharm., 100, 1 (1847); Pomeranz u. Sperling, l. c.

² Kromayer, Arch. d. Pharm., 155, 6 (1861).

wie auch schließlich die Erscheinung, daß mehrfach der allerdings nicht sehr scharfe Nachweis der Essigsäure nicht gelang, lassen es als ganz wohl möglich erscheinen, daß in den Lactuconen nicht immer und nicht ausschließlich Ester der Essigsäure, sondern auch solche höherer Fettsäuren oder Harzsäuren vorliegen. Die zahlreichen, voneinander nur wenig abweichenden Analysen der Lactucone¹ besagen nicht viel, da bei dem hohen Molekulargewicht der Lactucerole selbst ein beträchtlicher Prozentsatz anderer als der Acetylerster in den Analysendaten nur wenig oder gar nicht zum Ausdruck kommt.

Die früher erwähnte Hesse'sche Annahme zweier Acetester, deren einer ein Mono-, der andere ein Diester sein soll, erscheint unhaltbar, da die Molekulargewichtsbestimmung (siehe bei *Taraxacum*) ergibt, daß wenigstens die α -Verbindung nur eine OH-Gruppe enthalten kann.

Auffallend bleibt aber folgender Umstand: Power und Browning (l. c.) gaben für das β -Lactuceroacetat den Fp. 220° und auch wir erhielten mitunter niedrige Schmelzpunkte (so bei *Lactuca sativa* 225° und bei *Taraxacum* 210°; Hesse (l. c.) hatte 230°, Pomeranz und Sperling (l. c.) gar nur 185° gefunden; wenn auch diese stark differierenden Zahlen zunächst nur zeigen, daß diese Produkte keine einheitlichen Substanzen waren, so bleibt doch die ungeheure Differenz zwischen den obigen und den von uns bei *Tragopogon* und *Cichorium Intybus* gefundenen Werten (über 280°) auffallend. Nur das sogenannte Gallactucon von Franchimont und Wigmann hat einen ähnlichen Schmelzpunkt (296°); sonst fand man unter den natürlichen und synthetischen Lactuconen bisher kein so hoch schmelzendes Produkt. Entweder sind also die Präparate mit den niedrigen Schmelzpunkten Gemische (vielleicht auch solche von acetylierter und nichtacetylierter Substanz) oder es findet bei länger dauernder Acetylierung eine chemische Veränderung (Umlagerung) statt. Ein auffallender Unterschied in der Zusammensetzung der niedrig und der hoch schmelzenden Acetylprodukte ist nicht bemerkbar.

Im übrigen erklären sich die bisherigen, verschiedenen Angaben über die Schmelzpunkte der Lactucerole und Lactucone ohne Schwierigkeit, wenn man berücksichtigt, daß die Schmelzpunkte der Lactucerole zwischen denen der Komponenten liegen, während die Schmelzpunkte der Acetestergemische zumeist tiefer liegen wie der Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden α -Acetats. Stellt man die bisher angegebenen Werte graphisch dar, so sieht man, daß die Schmelzpunktskurve der Lactucerolegemische nahezu eine Gerade, diejenige der zugehörigen Acetester(Lactucon)gemische eine stark gekrümmte Kettenlinie darstellt, deren tiefster Punkt bei 210° liegt, also jenem Wert, der öfters in der Literatur als Schmelzpunkt des einen Lactucons angegeben wird. Dieses Produkt vom Fp. 210° verhält sich den bisher angewandten Lösungsmitteln gegenüber nahezu eutektisch. Sein Verseifungsprodukt schmilzt bei 179 bis 180°, es ist ebenfalls mehrfach (auch von uns) gefunden worden und verhält sich ebenfalls den bisher gebrauchten Lösungsmitteln gegenüber nahezu eutektisch. Diese beiden Produkte entsprechen

¹ Siehe bei Stern u. Zellner, Monatshefte für Chemie, 46, 459 (1925) und im Vorausgehenden bei *Taraxacum*, *Tragopogon* und *Cichorium Intybus*.

einem Mischungsverhältnis von etwa 45% α -Lactuceryl und 55% β -Lactuceryl.

Damit erscheinen die bisherigen Differenzen und Widersprüche hinreichend aufgeklärt.

4. Außer den Lactuconen finden sich in dem in Petroläther löslichen Anteil des Milchsafte auch noch öfters niedriger schmelzende Stoffe vor; bei *Tragopogon*, *Cichorium Endivia* und *C. Intybus* wurde ein krystallisierbarer Körper vom Fp. 120° gefunden, der nur in relativ geringer Menge vorkommt und dessen Natur und Einheitlichkeit vorläufig noch zweifelhaft bleiben muß; weiters ist in mehreren Fällen Cerylalkohol nachgewiesen worden (*Sonchus asper*, *Tragopogon*, *Cichorium Endivia*, wahrscheinlich auch *Cichorium Intybus*).

5. Ein charakteristischer Bestandteil der in Rede stehenden Milchsäfte ist ein Bitterstoff, der besonders reichlich in *Lactuca scariola* und *Cichorium Intybus* vorzukommen scheint, aber auch in den anderen Milchsäften nicht fehlt. Dieser Körper wurde schon 1839 von Pölex¹ als Taraxacin, gleichzeitig von Walz² als Lactucin bezeichnet, auch von Aubergier³ beobachtet und besonders von Ludwig⁴ und Kromayer⁴ genauer untersucht. Auch Schmiedebergs⁵ Intybin dürfte identisch sein. Wir haben den Namen Lactucin beibehalten. Unsere Befunde haben die früheren Angaben Kromayers⁶ bestätigt. Zweifelhaft bleibt ein zweiter Bitterstoff, der vor längerer Zeit als Lactucapikrin⁷ bezeichnet und neuerdings von Grafe⁸ näher charakterisiert worden ist (siehe oben bei *Cichorium Intybus*).

6. Inosit wurde in der Mehrzahl der untersuchten Fälle gefunden, meist nur in sehr geringer Menge; *Sonchus arvensis* enthält die linksdrehende Modifikation.

7. Auch Mannit ist in fünf Fällen konstatiert worden (*Lactuca scariola*, *Sonchus arvensis* und *asper*, *Tragopogon* und *Cichorium Endivia*); seine Menge ist meist noch wesentlich kleiner als die des Inosits.

8. Reduzierende Zucker (Invertzucker) sind ebenfalls mehrfach gefunden worden.

9. Die alte Lactucasäure hat schon Walz als Oxalsäure erkannt; saure Kaliumoxalate finden sich bei der Cichorie und im Lactucarium und dürften wohl auch bei den verwandten Gattungen

¹ Arch. der Pharm., 19, 50 (1839).

² Annal. der Pharm., 32, 85 (1839).

³ Compt. rend., 15, 923 (1842).

⁴ Arch. d. Pharm., 101, 1 (1861).

⁵ Arch. d. Hygiene, 76 (1912).

⁶ Arch. d. Pharm., 105, 3 (1862).

⁷ Beckurts-Hirsch, Prakt. Pharmazie, II, 183.

⁸ Biochem. Zeitschr., 68, 1 (1915); siehe auch Jahresber. d. Pharm., 1904, 60.

zu finden sein; auch weinsaure Salze sind einige Male (bei *Sonchus asper*, *Taraxacum* und *Cichorium Intybus*) allerdings nur durch qualitative Reaktionen konstatiert worden. Das von Aubergier (l. c.) für *Lactucarium* angegebene Asparagin haben wir in keinem Falle finden können.

10. Unaufgeklärt bleibt vorläufig die Natur der amorphen, braunen, anscheinend durch Autoxydation an der Luft entstehenden Substanzen sowie die Beschaffenheit des eigentümlich mohnartig riechenden Stoffes der untersuchten Milchsäfte.

Den Herren Dr. A. Friedrich (Wien), Prof. Dr. K. Oettinger (Wien), Dr. J. Pollak (Wien) und Dr. A. Schöller (Tübingen) sagen wir für die Durchführung der Mikroanalysen besten Dank.

den auch, wenn man die Salze der Salpetersäure (Nitrate) betrachtet, so findet man, dass die Salze der Salpetersäure (Nitrate) in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in der Regel aus einer Salpetersäure (Nitrate) und einer Base (Nitrate) bestehen.

Ged

D

Aus

die
Meth
Fällu
woh
nisch
filtrie
zur
ständ
reine
Hins
beso
des
zeug
kurz
stellt
wohl
komm
mitte
werd
nicht
sein,
fast

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

VIII. Mitteilung

Die Bestimmung des Thalliums als Thallium(I)chromat und seine Trennung von anderen Elementen

Von

Ludwig Moser und Alfred Brukl

(Zum Teil nach Analysen von L. Kossek)

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1926)

Seit der Entdeckung des Thalliums durch Crookes sind für die gravimetrische Bestimmung dieses Metalles eine Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, von denen jene, die auf der Fällung des Thallium(I)ions durch Kaliumjodidlösung als TIJ beruht, wohl die am häufigsten angewendete ist.¹ Der gelbe, feinkrystallinische Niederschlag läßt sich nur durch ein sehr dichtes Filter filtrieren und zeigt bei Berührung mit Wasser besondere Neigung zur Bildung einer kolloidalen Lösung, es ist daher nicht verständlich, daß Ephraim und Barteczko² das Auswaschen mit reinem Wasser empfehlen, um so mehr, als das TIJ in dieser Hinsicht geradezu ein Schulbeispiel ist, was schon von Ostwald³ besonders hervorgehoben wird. Zudem ist auch die Löslichkeit des TIJ in Wasser, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, eine zu große, und auch Mach und Lepper⁴ sind vor kurzem zu derselben Auffassung gekommen. Nach von uns angestellten Versuchen kann man zum Auswaschen des Niederschlages wohl 50prozentigen Alkohol verwenden, in ihm ist das TIJ vollkommen unlöslich und anderseits der Überschuß des Fällungsmittels, das KJ, noch genügend löslich,⁵ um quantitativ entfernt werden zu können. Damit ist aber die Hauptschwäche dieser Methode nicht beseitigt, denn Alkohol wird in der Regel nur dann anwendbar sein, wenn das Thalliumsalz allein vorliegt, was ja praktisch fast nie vorkommen wird. Da auch direkte Löslichkeitsversuche

¹ Crookes, Ch. N. 8 (1863), 234.

² Ephraim und Barteczko, Z. f. anorg. Ch. 61 (1909), 238.

³ Ostwald, Wissensch. Grundlagen d. analytischen Chemie.

⁴ Mach und Lepper, Z. f. analyt. Chem. 68 (1926), 36.

⁵ Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen, 5. Aufl., I., p. 731.

des TIJ in verdünnter Essigsäure und in verdünntem Ammoniak ergaben, daß die Unlöslichkeit dieses Stoffes doch nicht genügend groß ist, so verzichteten wir auf eine weitere Bearbeitung dieser Methode und wandten uns der Chromatmethode zu, bei der also das Thallium als TI_2CrO_4 gefällt wird. Wir glauben durch die Ausarbeitung dieser Methode eine Wägungs- und für viele Fälle auch eine Trennungsform gefunden zu haben, die sich für die Bestimmung des Thalliums ausgezeichnet bewährt hat und die, wie wir glauben, als nunmehr beste quantitative Bestimmungsform dieses Elementes empfohlen werden kann.

I. Die Reinigung der Thalliumsalze.

Als Ausgangsstoff wendeten wir durchwegs Thallium(I)sulfat, Merck, an, das sich auf Grund einer Vorprüfung als unrein erwies, indem es Blei, Arsen, verhältnismäßig viel Eisen, dann Mangan, Calcium und Magnesium enthielt.

Wir lösten deshalb mehrmals eine größere Menge dieses TI_2SO_4 in Wasser, fällten Pb und As durch Schwefelwasserstoff aus schwach schwefelsaurer Lösung und trennten dann das Thallium(I)ion von den übrigen Verunreinigungen durch Zugabe von Kaliumjodid als TIJ , das sorgfältig gewaschen wurde. Das so erhaltene Präparat wurde dann unter häufigem Rühren mit Schwefelsäure, der mehrmals kleine Mengen schwefeliger Säure zugefügt wurden, eingedampft, damit so die Bildung von Thallium(III)ion sicher verhindert werden konnte. Eine neuerliche qualitative und spektroskopische Prüfung dieses TI_2SO_4 ergab nun das Freisein von obigen Stoffen.

II. Thallium(I)chromat als Bestimmungsform.

Crookes war der erste, der gezeigt hat, daß man aus einer alkalisch gemachten Thallium(I)salzlösung durch Chromation, TI_2CrO_4 als gelben, praktisch unlöslichen Niederschlag erhalten könne. Er machte davon zu einer angenäherten Trennung des Thalliums vom Cadmium Gebrauch. Browning und Hutchins¹ arbeiteten dann erst die gravimetrische Bestimmung des Thalliums auf diesem Wege aus, indem sie in ammon- oder kaliumcarbonathaltiger Lösung in der Wärme mit Kaliumbichromat fällten. Der Niederschlag wurde über Asbest gesammelt, bei 120° getrocknet und dann gewogen. Dabei wird nicht angegeben, womit die beiden Verfasser den Niederschlag auswuschen; nun ist aber gerade die richtige Wahl des Waschmittels für die Bestimmung von grundlegender Bedeutung. Von älteren Autoren wären noch Carstanjen² und Baubigny³ zu nennen, ersterer erwähnt, daß man in

¹ Browning und Hutchins, Z. f. anorg. Ch. 22 (1900), 380.

² Carstanjen, J. f. prakt. Ch. 102 (1867), 65.

³ Baubigny, Ch. News. 64 (1891), 239.

neutraler, schwach essigsaurer oder schwach alkalischer Lösung fallen könne; er gibt schließlich an, daß sogar verdünnte Salpetersäure anwesend sein dürfe, was ganz entschieden unrichtig ist, letzterer wiederholt die Versuche früherer Bearbeiter und kommt zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Methode schien es uns vor allem wichtig, direkte Löslichkeitsversuche mit dem Tl_2CrO_4 anzustellen, wobei im Hinblick auf die analytischen Verhältnisse Wasser, Ammoniak verschiedener Stärke, Chromatlösungen und allenfalls Alkohol in Betracht kamen.

Als Bodenkörper diente selbst hergestelltes, aus heißem Wasser umkrystallisiertes Thallium(I)chromat, das in zuvor ausgedämpften Jenaer Glasflaschen von je 200 cm^3 Inhalt durch drei Tage im Thermostaten bei 20.0° unter ständigem Schütteln mit dem Lösungsmittel in Berührung war. Nach dieser verhältnismäßig langen Berührungsdauer durfte man sicher sein, daß sich das Lösungsgleichgewicht eingestellt hatte.

In der untenstehenden Tabelle sind die erhaltenen Löslichkeiten des Tl_2CrO_4 in verschiedenen Lösungsmitteln, zumeist als Mittelwerte von drei Versuchen, wiedergegeben.

Versuch	Lösungsmittel	Gramme je Liter	Grammole je Liter
1	H_2O	0.0427	$8.15 \cdot 10^{-5}$
2	Alkohol von		
	600/0	0.0092	$1.77 \cdot 10^{-5}$
	700/0	0.0080	$1.52 \cdot 10^{-5}$
	800/0	0.0072	$1.36 \cdot 10^{-5}$
	960/0	0.0060	$1.14 \cdot 10^{-5}$
3	20/0 NH_3 + 10/0 K_2CrO_4	0.0100	$1.90 \cdot 10^{-5}$
	20/0 NH_3 + 20/0 K_2CrO_4	0.0095	$1.82 \cdot 10^{-5}$
4	20/0 K_2CrO_4 + 50/0 NH_3	0.0142	$2.71 \cdot 10^{-5}$
	20/0 K_2CrO_4 + 100/0 NH_3	0.0205	$3.82 \cdot 10^{-5}$
5	20/0 NH_3 + 40/0 K_2CrO_4 + + 100/0 Alkohol	0.0060	$1.14 \cdot 10^{-5}$

Versuch 1 zeigt, daß Wasser keinesfalls als Waschmittel verwendet werden darf. Die unter 2 angeführten Versuche lassen erkennen, daß ein Zusatz von Alkohol zweifellos die Löslichkeit des Tl_2CrO_4 herabsetzt, indes K_2CrO_4 in diesem noch genügend löslich ist. Da bereits auf qualitativem Weg erkannt worden war, daß NH_3 die Schwerlöslichkeit des TlCrO_4 günstiger beeinflusst, als Natrium- oder Ammoniumcarbonat, ebenso, daß K_2CrO_4 in dieser Hinsicht besser als Natrium- oder Ammoniumchromat ist, so wurden nur Mischungen von NH_3 und K_2CrO_4 mit Wasser und unter 5 mit Alkohol genau geprüft.

Weiter ist zu ersehen, daß bereits ein geringer Zusatz von K_2CrO_4 (1 bis 20/0) die Löslichkeit des Tl_2CrO_4 stark heruntersetzt, dagegen wirkt viel NH_3 erhöhend, jedoch selbst bei einem Gehalt von 100/0 NH_3 , eine Konzentration, die analytisch selten vorkommt, noch nicht so weit, daß die Hälfte der Wasserlöslichkeit des Thallium(I)chromats erreicht wird.

Ferner wurde bemerkt, daß größere Mengen von Ammonsalzen die Fällung ungünstig beeinflussen. So beträgt die Löslichkeit von Tl_2CrO_4 in einer gesättigten

NH_4NO_3 -Lösung je 1 l ungefähr 0.1 g. Bei Gegenwart von 10 bis 15% Alkohol wird diese Nichtfällbarkeit aufgehoben. Man setzt erst in der Kälte den 50prozentigen Alkohol zu (absol. Alkohol fällt K_2CrO_4 aus).

Wir kommen daher auf Grund dieser Versuche und weiterer Erfahrungen zum Schluß, daß man das Thallium(I)chromat am besten mit einer einprozentigen K_2CrO_4 -Lösung (die notwendigerweise auch schwach ammoniakalisch sein kann) auswäscht. Zur Entfernung des Kaliumchromats wendet man 50prozentigen Alkohol an, in dem die Löslichkeit des Tl_2CrO_4 bei Gegenwart von K_2CrO_4 noch bedeutend kleiner ist. Tatsächlich konnte im alkoholischen Waschwasser nie Thallium nachgewiesen werden. Unter Zugrundelegung obiger Erfahrungen kommt man dann für die Bestimmung des Thalliums als Chromat zu folgender Arbeitsvorschrift:

Die ammoniakalische Lösung des Thallium(I)salzes wird zum Sieden erhitzt und unter Umrühren mit so viel Kaliumchromat versetzt, daß eine ungefähr zweiprozentige Lösung davon entsteht, wobei sich ein gelber Niederschlag von Tl_2CrO_4 bildet; sehr kleine Thalliummengen fallen erst nach einiger Zeit und längerem Rühren aus. Nach zwölfstündigem Stehen wird nach Dekantation mit einprozentiger K_2CrO_4 -Lösung und schließlich mit 50prozentigem Alkohol durch Asbest (auch Glassintermasse) filtriert und so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt ist. Das Auswaschen muß sorgfältig geschehen, damit alles adsorbierte Kaliumchromat sicher entfernt wird. Der Niederschlag von Tl_2CrO_4 wird bei 120° getrocknet und dann gewogen.¹

III. Trennungen.

Eine planmäßige Arbeit über die Trennung des Thalliums von anderen Elementen ist bisher noch nicht gemacht worden. Das, was bisher in dieser Hinsicht veröffentlicht wurde, ist zuweilen bei der analytischen Bearbeitung anderer Elemente kurz besprochen worden oder es ist in technologischen Arbeiten über dieses Metall enthalten. Wir werden noch weiter unten Gelegenheit haben, anläßlich der von uns durchgeführten Trennungen auf die wenigen Veröffentlichungen zurückzukommen, die sich mit der Trennung dieses Metalles befassen.

Gerade deshalb, weil das Thallium in der Natur zumeist nur als Begleitelement in an anderen Metallen reichen Mineralien vorkommt oder in dem an verschiedenen Stoffen reichen Kammereschlamm enthalten ist, hat die quantitative Trennung auch von geringen Mengen dieses Metalles große Wichtigkeit.

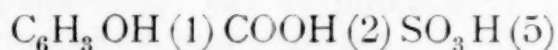
¹ Die Arbeit, die die Verwendung des Tl_2CrO_4 behandelte, lag bereits 1925 fertig vor (Dissertation von L. Kossek); sie wurde erst veröffentlicht, als die folgenden Trennungen ausgearbeitet waren. Dies sei deshalb besonders hervorgehoben, weil vor kurzem Mach und Lepper a. a. O. ebenfalls auf die Brauchbarkeit der Chromatmethode in ammoniakalischer Lösung hingewiesen haben.

Die unten beschriebenen Trennungen lassen sich in zwei Hauptgruppen teilen, darauf beruhend, daß die in der I. Gruppe zu trennenden Metalle hiezu in Komplexionen übergeführt werden, während sie in der weit kleineren II. Gruppe als einfache Ionen vorliegen. Die I. Gruppe wird dann noch je nach der Art des angewendeten Komplexes in drei Untergruppen geteilt.

I. Gruppe.

1. Bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure.

Die Eigenschaft der Sulfosalizylsäure



mit bestimmten Metallionen bei Gegenwart von Hydroxylion lösliche Komplexionen zu bilden, die von uns bereits mit Vorteil verwendet wurde,¹ kann auch für die Trennung des Thalliums benützt werden. Auf diese Art können Blei, Eisen, Aluminium, Chrom und Mangan und allenfalls auch Silber und Quecksilber vom Thallium quantitativ getrennt werden.

Die im Handel vorkommende Sulfosalizylsäure ist, wie bereits in den früheren Mitteilungen betont wurde, nicht rein, sie enthält Eisen, Aluminium und besonders Calcium; der Gesamtrückstand an anorganischen Bestandteilen beträgt 0·3%. Auf Grund unserer neueren Erfahrungen wird die Reinigung der Sulfosalizylsäure am besten derart vorgenommen, daß man sich eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung in 96prozentigem Alkohol herstellt und nach mehrtägigem Stehen vom Rückstand, der hauptsächlich aus CaSO_4 besteht, durch Asbest filtriert und dann trocknet. Bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation gelingt es, die anorganischen Beimengen so bis auf Spuren zu entfernen.

Blei.

Bisher sind nur zwei Trennungen des Bleis vom Thallium bekannt, die eine beruht auf der Fällung des Bleiions als PbS aus saurer Lösung, die andere ist auf der Unlöslichkeit des PbSO_4 in schwefelsaurer Lösung und der Löslichkeit des Tl_2SO_4 aufgebaut.²

Die zuerst genannte Methode gibt nur dann brauchbare Werte, wenn wenig Thallium vorhanden ist; ist das Verhältnis Pb:Tl größer als 1:3, so findet Adsorption von Tl(1)Ion statt und muß die Fällung wiederholt werden. Auch die Trennung mit Schwefelsäure ist keine vollkommene, indem bei Vorhandensein größerer Tl -Mengen dieses mitgerissen wird. Beträchtliche

¹ Moser und Irányi, Monatsh. f. Ch. 43 (1922), 631, II. Mitt.

Moser und Brukl, Ber. 58 (1925), 380.

² Wilm, Z. f. anal. Ch. 4 (1865), 432.

Howley, J. Phys. Chem. 10 (1907), 651.

Loczka, C. 98, I, 657.

Differenzen treten aber dann auf, wenn gleichzeitig Salpetersäure oder Königswasser in der Lösung sind, da dann das Thallium(3)sulfat zufolge Hydrolyse zum Teil in ein schwerlösliches basisches Thallium(3)sulfat übergeht.

Die Grundlage der von uns ausgearbeiteten Trennung des Thalliums vom Blei beruht auf der bekannten Tatsache, daß Bleiion mit OH- und COOH-haltigen organischen Stoffen in ammoniakalischer Lösung lösliche Komplexe bildet. Aus einer derartigen Lösung kann man dann, wie Vortmann und Bader¹ gezeigt haben, durch Zugabe von Diammoniumphosphat das Blei quantitativ als $Pb_3(PO_4)_2$ ausfällen.

Weinsäure zu verwenden ist in unserem Fall aber deshalb nicht möglich, da sie in der ammoniakalischen Lösung in der Hitze das Chromation zu Chrom(III)ion reduziert, das als vorerst kolloidale Lösung von $Cr(OH)_3$ erhalten wird.

Dagegen zeigt Sulfosalizylsäure, die mit Blei in ähnlicher Weise reagiert, diese störende Eigenschaft nicht. Wir überzeugten uns vorerst noch durch besondere Versuche, daß auch hier $Pb_3(PO_4)_2$ quantitativ ausfalle, was auf Grund der gemachten Erfahrungen bejaht werden kann.

Arbeitsvorschrift: Die saure Lösung, die Blei- und Thalliumion enthält, wird zwecks Reduktion von etwa vorhandenem Tl(III)-ion mit einigen Tropfen schwefeliger Säure versetzt und das SO_2 durch Kochen verjagt.

Nun erfolgt der Zusatz von 20 cm³ Sulfosalizylsäure (1:2) und ein solcher von überschüssiger Diammonphosphatlösung. Nachdem man schwach ammoniakalisch gemacht hat, wird zum Sieden erhitzt und einige Minuten darin erhalten, wobei der Niederschlag krystallinisch wird. Nach mehrstündigem Stehen filtriert man in schwefelwasserstofffreier Luft das Bleiphosphat durch Asbest, wäscht mit Wasser, das etwas Ammonnitrat und etwa 1% Ammoniak enthält, aus und glüht im elektrischen Tiegelofen (Dunkelrotglut). Das Filtrat wird nach Einengen im Wasserbad wieder etwas ammoniakalisch gemacht und das Thallium(I)ion, wie oben beschrieben, mit Kaliumchromatlösung gefällt.

Wie aus den Beleganalysen² ersichtlich ist, geht diese Trennung unter allen Gehaltsverhältnissen von Blei-Thallium bei einmaliger Fällung glatt vor sich.

Angewendet: 0·0594 Pb	0·3880 Tl	Gefunden: 0·0592 Pb	0·3877 Tl
0·2470	0·0194	0·2476	0·0192
0·1188	0·1940	0·1192	0·1942
0·1188	0·0970	0·1188	0·0966
0·0059	0·4850	0·0061	0·4858
0·0594	0·0194	0·0594	0·0192

¹ Vortmann und Bader, Z. f. anal. Ch. 56 (1917), 577.

² Hier und weiter unten sind nur wenige Analysenergebnisse vorgeführt, in der Dissertation von Kossek sind bei jedem Element ungefähr 16 bis 20 Trennungen durchgeführt worden.

Mangan.

Die gebräuchlichen Trennungen des Thalliums vom Mangan beruhen auf der Fällbarkeit des Mangan(II)ions durch Natriumcarbonat oder durch Natronlauge, wobei das Thallium(I)ion als Tl_2CO_3 in Lösung bleibt.¹ Andererseits kann man das Thallium als TlI vorerst abscheiden, wobei Mangan in Lösung bleibt. Diese Trennungsmöglichkeiten sind mit jenen Nachteilen verknüpft, die den Einzelbestimmungen der beiden Elemente anhaften; in einem Fall störende Einwirkung des Luftsauerstoffes, im anderen nicht vollkommene Unlöslichkeit (siehe oben das unter TlI Gesagte), deshalb sind sie für genaue Arbeiten nicht verwendbar.

Auch hier kann man das verschiedene Verhalten der beiden Metalle gegen Phosphation bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure in OH -ionhaltiger Lösung zur Trennung vorteilhaft verwenden, wobei $MnNH_4PO_4$ quantitativ ausfällt.

Arbeitsvorschrift: Nach Zusatz einiger Tropfen schwefeliger Säure zur halogenfreien Lösung der beiden Metalle fügt man 20 cm^3 Sulfosalizylsäure zu und erhitzt zum Sieden. Dann setzt man unter Umrühren 10prozentige Diammonphosphatlösung im Überschuß zu, macht schwach ammoniakalisch und kocht wenige Minuten auf. Es wird im Goochtiegel filtriert, gewaschen wird wieder mit ammonnitrathaltigem, schwach ammoniakalischen Wasser und im elektrischen Ofen zu $Mn_2P_2O_7$ geglüht. Die Bestimmung des Thalliums im eingeeengten Filtrat wird wieder als Tl_2CrO_4 vorgenommen. Man erhält bei einmaliger Fällung thalliumfreie Manganniederschläge.

Angewendet: 0·2247 Mn	0·0970 Tl	Gefunden: 0·2247 Mn	0·0964 Tl
0·0374	0·5823	0·0377	0·5829
0·2247	0·0194	0·2249	0·0192
0·0749	0·3882	0·0752	0·3882
0·2247	0·1941	0·2245	0·1936
0·0749	0·0194	0·0746	0·0198

Aluminium.

Die bisher bekannten Methoden der Trennung des Aluminiums vom Thallium beruhen auf der Fällbarkeit des ersteren durch Ammoniak. Die Fällung des Thallium(I)ions als TlI ist nicht anwendbar, da in essigsaurer Lösung gearbeitet werden muß, wodurch das Al -Ion leicht hydrolisiert wird. Wie bereits früher gezeigt wurde,² bildet das Aluminium in ammoniakalischer Lösung mit Sulfosalizylsäure einen sehr beständigen, leicht löslichen Komplex, so daß das Thallium in einer derartigen Lösung wieder wie oben als Tl_2CrO_4 bestimmt werden kann.

Zur Bestimmung des Aluminiums im Filtrat muß zuerst der Komplex zersetzt und die überschüssige Sulfosalizylsäure entfernt

¹ Willm, Z. f. anal. Ch. 4 (1865), 432.

² Moser und Irányi a. a. O.

werden. Dies geschieht durch Eindampfen und Verglühen des Filtrates, wobei das Chromation zu Chrom(III)oxyd reduziert wird.

Wir werden in Kürze über eine einfachere Methode zur Zerstörung der Sulfosalizylsäure berichten.

Angewendet: 0·1941 Tl	0·0692 Al	Gefunden: 0·1939 Tl
0·0194	0·0346	0·0194
0·4853	0·0346	0·4869
0·0971	0·0692	0·0969

Eisen.

Bis jetzt geschah die Trennung des Thalliums vom Eisen, wenn dieses als Eisen(II)ion vorhanden war, durch Fällung des Thallium(I)ions als TlI . Eisen(III)ion kann vom Thallium(I)ion durch Fällung als $Fe(OH)_3$ mit Ammoniak vom Thallium getrennt werden.¹ Diese Methode ist aber unbrauchbar, da der Eisenniederschlag stets thalliumhaltig ist. Dagegen ist es gut möglich, das Thallium als Tl_2CrO_4 abzuscheiden, wenn man das Eisen durch Sulfosalizylsäure in Lösung hält.²

Arbeitsvorschrift: Die Lösung der beiden Metalle wird mit so viel Sulfosalizylsäure (1:2) versetzt, daß auf 0·1 Fe_2O_3 ungefähr 10 cm^3 der Lösung kommen, dann wird zum Sieden erhitzt, nachher ammoniakalisch gemacht, wobei die dunkelviolette Färbung der Komplexlösung in Rot übergeht. Aus dieser Lösung wird das Thallium wie immer als Tl_2CrO_4 gefällt, 12 Stunden stehen gelassen und weiter wie oben behandelt. Die Trennung gibt bei einmaliger Fällung für alle Thalliumgehalte gute Ergebnisse.

Angewendet: 0·1022 Tl	0·1181 Fe	Gefunden: 0·1022 Tl
0·0204	0·2362	0·0205
0·2045	0·0118	0·2050

Chrom.

Die große Ähnlichkeit des Chrom(III)ions mit Aluminium- und Eisen(III)ion drückt sich auch in dem analogen Verhalten gegen Sulfosalizylsäure aus, so daß man das Thallium(I)ion durch Chromation genau so wie man es bei Gegenwart der beiden anderen Metalle bestimmt, fällen kann. Natürlich muß man hier auf die Chrombestimmung verzichten.

Angewendet: 0·0204 Tl	0·0524 Cr	Gefunden: 0·0204 Tl
0·0204	0·2006	0·0205
0·1022	0·2096	0·1024

2. Aus ammoniakalischer Lösung.

Zink.

Zink und Cadmium begleiten häufig das Thallium und bilden seine Verunreinigung. Von den technischen Nebenprodukten, in denen

¹ Simpson und Porter, Am. I. Sill. 42 (1906), 101.

² Moser und Irányi, M. f. Ch. 43 (1923), 673.

das Thallium noch vorkommt, sind die Zinkvitriollaugen wichtig, aus denen es auch gewonnen wird. Es ist daher notwendig, eine Methode auszuarbeiten, die vor allem die Extremfälle berücksichtigt. Bisher wurden zu Trennungen die Fällbarkeit des Thalliums als Jodid und die Fällbarkeit des Zink durch Natriumcarbonat benützt.

Wie qualitative Versuche ergeben haben, läßt sich das Zink als Zinkammoniumsalz in stark ammoniakalischer Lösung vom Thallium durch die Chromatmethode trennen. Im Filtrat wurde das gesamte Ammoniak ausgekocht (beziehungsweise mit Säure neutralisiert), das Zink aus neutraler Lösung mit Diammoniumphosphat gefällt und mehrere Stunden stehen gelassen. Nun wurde die überstehende klare Flüssigkeit durch einen im elektrischen Ofen vorgeglühten Asbestgoochtiiegel filtriert, dann in etwas verdünnter Säure gelöst und das Zink nochmals gefällt.

Die doppelte Fällung ist notwendig, da immer etwas Chromat mitgerissen wird und die Resultate (bis 2%) zu hoch ausfallen. Bei zweimaligem Füllen ist das geglühte Zinkpyrophosphat rein weiß.

Arbeitsvorschrift: Die zink- und thalliumhaltige Lösung wird bis auf 60° erwärmt, dann so lange mit Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, und hierauf wird das Thallium als Chromat gefällt. Nach zwölfstündigem Stehen wird über Asbest filtriert, mit Ammoniak und Wasser (1:3) gewaschen und so verfahren, wie bei Thallochromat oben angegeben ist.

Nachstehende Beleganalysen beweisen die Richtigkeit der Trennung innerhalb aller Grenzen.

Angewendet: 0·1941 Tl	0·1107 Zn	Gefunden: 0·1938 Tl	0·1108 Zn
0·0971	0·2214	0·0966	0·2219
0·0194	0·2768	0·0194	0·2774
0·1941	0·2768	0·1936	0·2767

Kadmium.

Crookes¹ hatte bereits die Eigenschaft des Kadmiums, mit Ammonchromat eine lösliche Verbindung zu geben, verwendet, um eine Rohtrennung des Thalliums vom Kadmium zu erzielen. In der Literatur finden sich sonst keine weiteren Angaben über die Brauchbarkeit der Methode. Die bisher angegebenen Trennungen des Kadmiums vom Thallium geschahen durch Schwefelwasserstoff oder Kaliumjodid. Ersterer fällt aus sauren Lösungen nur das Kadmium, letzteres nur das Thallium.²

In analoger Weise, wie dies bei Zink angegeben wurde, konnte auch die Thallium-Kadmiumtrennung durchgeführt werden. Kadmium bildet in stark ammoniakalischer Lösung einen

¹ Crookes, Chem. News 3, 193, 303; Bd. 8, p. 255. J. B. (1861, 130, 6144.

² Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. 1, p. 767.

löslichen beständigen Komplex, der durch Ammonchromat unverändert bleibt, während das Thallium als Chromat ausfällt.

Das Filtrat wurde zuerst so wie bei Zink angegeben, behandelt. Es wurde eingedampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, etwas sauer gemacht und das Kadmium als Phosphat gefällt. Indes ergab diese Methode stets höhere Werte (bis 3%), da nach einmaliger Fällung der Niederschlag stets chromhaltig ist, was an der Farbe sofort sichtbar ist. Es müßte also doppelte Fällung zum Ziel führen. Da es unmöglich ist, Ammonsalze fernzuhalten, die aber dann die Fällung nicht quantitativ gestalten, wurde auf diese Bestimmungsform verzichtet.

Im Filtrat wurde nun die Kadmiumchromattrennung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung durchgeführt. Die Azidität der Lösung darf aber 8% konz. Schwefelsäure (in der Kälte) nicht übersteigen, da sonst das Kadmiumsulfid nicht quantitativ ausfällt. Wir wählten am besten 4 bis 6 cm³ konz. Schwefelsäure pro 100 cm³. Das Kadmiumsulfid ist leicht filtrierbar und chromfrei, während das Chromation zum Chromion reduziert wird. Das Sulfid wird durch ein Papierfilter filtriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, bei niedriger Temperatur verascht und entweder nach Moser und Schattner¹ als CdS im H₂S-Strom erhitzt oder mit konz. Schwefel- und Salpetersäure abgeraucht und als Sulfat gewogen.

Da bei der Reduktion des Chromates zum Chromion sich merkliche Mengen Schwefel ausscheiden, die schwer abzuräumen sind, ist es vorteilhaft, besonders bei größeren Mengen, vorher mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd zu oxydieren.

Die Methode gibt somit unter weiten Bedingungen recht gute Resultate. Die Arbeitsvorschrift zur Abscheidung ist dieselbe wie bei Zink.

Angewendet: 0.2045 Tl	0.0344 Cd	Gefunden: 0.2040 Tl	0.0342 Cd
0.0204	0.2065	0.0204	0.2065
0.4090	0.0069	0.4097	0.0067
0.1022	0.1377	0.1026	0.1375

Nickel.

In geringen Mengen findet sich das Thallium oft in Nickel und Kobalterzen. Zu seiner Abscheidung mußte das Nickel bisher, so wie Mangan durch Natriumcarbonat und Kalilauge vorher abgeschieden werden. Diese Methoden sind nicht genau, oft versagen sie und haben meistens qualitativen Charakter.²

Bei dieser Trennung wurde nun die Eigenschaft des Nickels, gerade so wie bei Zink und Kadmium benützt, in stark ammoniakalischen Lösungen einen löslichen Komplex zu geben, der durch Ammonchromat nicht gefällt wird. Im Filtrat wurde das Nickel als Dimethylglyoximnickel bestimmt.

¹ Moser und Schattner, Chem. Zeitung 45 (1922), 758.

² Willm, Z. f. anal. Ch. 4 (1865), 439.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung der beiden Salze wird mit so viel konz. Ammoniak tropfenweise versetzt, bis sich alles Nickelhydroxyd glatt aufgelöst hat und die Flüssigkeit klar erscheint. Sodann wird auf 60° erwärmt und das Thallium in üblicher Weise als Chromat gefällt und wie bekannt verfahren.

Im Filtrat wurde bei größeren Mengen von Nickel ein äquivalenter Teil zur Analyse entnommen und das Nickel als Nickel-dimethylglyoxim gefällt und gewogen.

Die Methode ist erprobt und eignet sich für alle Verhältnisse von Nickel und Thallium, wie aus den folgenden Analysen zu ersehen ist.

Angewendet: 0·0205 Tl	0·0541 Ni	Gefunden: 0·0203 Tl	0·0539 Ni
0·2045	0·0270	0·2045	0·0270
0·1022	0·1081	0·1022	0·1083
0·4090	0·0054	0·4104	0·0054

Kobalt.

Die gebräuchlichen Trennungen¹ des Kobalts vom Thallium sind denen des Nickels gleich. Wir versuchten mit Erfolg die bei Nickel bevorzugte Arbeitsweise auf das Kobalt zu übertragen. Zuerst wurde das Thallium aus ammoniakalischer Lösung als Chromat gefällt. Zweiwertiges Kobalt wird durch den Luftsauerstoff rasch zum dreiwertigen oxydiert, wobei das freie Ammoniak zur Bildung eines Kobaltkomplexes herangezogen wird. Die Trennung von dem aus der vorhergegangenen Fällung im Filtrat verbliebenen Ammonchromat geschah durch Eindampfen auf dem Wasserbad, bis das gesamte Ammoniak verjagt worden war, und durch schließliche Fällung des Kobalts mit Bromwasser und Kalilauge.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung, welche Kobalt neben Thallium enthält, wird in der Kälte mit konz. Ammoniak so lange versetzt, bis sich der gebildete Niederschlag völlig gelöst hat. Man verdünnt etwas mit Wasser und fällt das Thallium mit Kaliumchromat (siehe Vorschrift). Nach zwölfstündigem Stehen wird in reiner schwefelwasserstofffreier Luft filtriert. Schon die geringsten Mengen dieses Gases überziehen das Thallochromat mit einer schwarzen Schicht von Kobaltsulfid, wodurch die Resultate höher werden. Im Filtrat wurde zuerst im Wasserbade das gesamte Ammoniak verjagt; hierbei scheidet sich schon der größte Teil des Kobalhydroxydes aus. Der Rest wird mit Bromwasser und Kalilauge vollkommen gefällt und der Niederschlag vom gelösten Chromat abfiltriert, chromfrei mit heißem Wasser gewaschen und nun nach einer der folgenden Methoden behandelt.

a) Man löst den Niederschlag und bestimmt nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff das Kobalt als Sulfat.

b) Man reduziert im Wasserstoffstrom und wägt als Kobaltmetall.

¹ Willm, Zeitschrift f. anal. Chem. 4 (1865), p. 432.

Angewendet: 0·1941 Tl	0·0654 Co	Gefunden: 0·1942 Tl	0·0652 Co
0·0971	0·1308	0·0973	0·1311
0·0194	0·1308	0·0194	0·1310
0·1941	0·0327	0·1940	0·0329

3. Mit Hilfe anderer Komplexionen.

Silber.

Spencer und Le Pla¹ behandeln die Chloride des Silbers und Thalliums mit Königswasser, wobei das Thallium(I)ion zum Thallium(III)ion oxydiert wird und als $TlCl_3$ in Lösung geht. Im Filtrat vom Silberchlorid fällt man das Thallium nach Reduktion mit H_2PtCl_6 oder mit KJ. Wir trachteten das Thallium zuerst zu fällen, dabei war es aber notwendig, sehr beständige, lösliche Silberkomplexe zu verwenden, da, wie wir uns überzeugten, in ammoniakalischer Lösung stets beträchtliche Mengen von Silberchromat im Niederschlag enthalten waren. Als geeignete Komplexbildner erwiesen sich KCN und $Na_2S_2O_3$, wobei das Thallium glatt mit Chromation abgeschieden werden kann.

Arbeitsvorschriften: 1. Die Silber- und Thallium(I)ion enthaltende Lösung wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit so viel KCN versetzt, daß beide Metalle in die löslichen Komplexionen übergehen. Hierauf wird das Thallium als Tl_2CrO_4 niedergeschlagen. Das Filtrat wird zwecks rascher Zersetzung des CN-Ions am besten mit viel Natriumthiosulfat versetzt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und so lange gekocht, bis alles Ag-Ion als Ag_2S gefällt ist und die durch das gebildete Chrom(III)ion grün gefärbte Lösung vollständig klar geworden ist. Nach Filtration vom Ag_2S wird dieses mit heißem Wasser gewaschen; es ist aber nicht ganz rein, sondern enthält immer etwas Alkali und Chrom. Aus diesem Grunde glüht man zu Silber, löst dieses in Salpetersäure und fällt schließlich als $AgCl$.

Angewendet: 0·0630 Tl	0·1798 Ag	Gefunden: 0·0633 Tl	0·1790 Ag
0·1260	0·3597	0·1256	0·3592
0·6300	0·0599	0·6290	0·0594

2. Die ammoniakalische Lösung wird mit festem Natriumthiosulfat versetzt, bis beide Ionen in die löslichen Komplexe übergegangen sind. Durch gelindes Erwärmen (auf nicht mehr wie 30 bis 35°) und durch Verdünnen gehen auch größere Thalliummengen in Lösung. Wird die Temperatur über die angegebene Grenze hinaus erhöht, so zerfällt das $Na_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3$ unter Abscheidung von Schwefel und Silbersulfid. Deshalb nimmt man hier auch die Fällung des Tl durch Chromat unter Rühren in der Kälte vor. Die Behandlung des Filtrates ist dieselbe, wie die unter 1 bereits erwähnte.

¹ Spencer und Le Pla, I. Chem. Soc. 93 (1908), 858.

Angewendet: 0·3150 Tl	0·3600 Ag	Gefunden: 0·3152 Tl	0·3597 Ag
0·6300	0·4796	0·6290	0·4792
0·3150	0·2997	0·3149	0·3600

Quecksilber.

Willm¹ empfiehlt Thallium vom Quecksilber in neutraler Lösung dadurch zu trennen, daß man KJ zusetzt, wodurch sich das lösliche K_2HgJ_4 bildet. Liegt Quecksilber(I)ion vor, so wird dieses durch Chlor in die zweiwertige Stufe übergeführt und das dabei gleichzeitig gebildete Thallium(III)ion durch das zur Fällung und Komplexbildung verwendete KJ reduziert. Die Trennung durch S'' -Ion ist auch hier nicht quantitativ, da das gebildete HgS stets stark thalliumhaltig erhalten wird.

Einen gangbaren Weg zur Trennung dieses Metalles vom Thallium weist wieder sein Verhalten gegen bestimmte Komplexbildner. So bildet es in ammoniakalischer Lösung mit KCN und $Na_2S_2O_3$ lösliche Doppelverbindungen, die mit Chromation nicht reagieren. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung, die Thallium und Quecksilber enthält, nur mit Natriumthiosulfat, so bilden beide Elemente schwerlösliche Verbindungen. Fügt man jedoch vorher Sulfosalizylsäure zu, so bildet sich das lösliche $Tl_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3$ und auch Quecksilber bildet ein wahrscheinlich ähnlich zusammengesetztes lösliches Salz.

Arbeitsvorschriften: 1. Die Lösung beider Metalle wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit so viel KCN versetzt, bis der Niederschlag verschwunden ist. Nun fällt man das Thallium(I)ion wie immer als Tl_2CrO_4 , das quecksilberhaltige Filtrat wird mit viel $Na_2S_2O_3$ versetzt, stark angesäuert und gekocht, wobei HgS mit viel S gemischt ausfällt. Dieser wird im getrockneten Niederschlag mit CS_2 ausgezogen. Besser ist es mit Natriumsulfid zu lösen, vom allenfalls ausgefallenen $Cr(OH)_3$ zu filtrieren und aus der $Hg(SNa)_2$ -Lösung das HgS nach Vollhard zu bestimmen. Es kommt dabei manchmal vor, daß das HgS in der roten Form erhalten wird.

Angewendet: 0·6300 Tl	0·4980 Hg	Gefunden: 0·6302 Tl	0·4990 Hg
0·0630	0·8300	0·0624	0·8296
0·1260	0·2490	0·1263	0·2484

2. Man setzt der Lösung auf je 0·1 g Hg 1 bis 2 g Sulfosalizylsäure zu und macht ammoniakalisch, wobei die Flüssigkeit klar bleiben muß. (Im gegenteiligen Fall war zu wenig Sulfosalizylsäure vorhanden.) Nun bringt man 2 g $Na_2S_2O_3$ hinzu, geht genau so, wie beim Silber ausgeführt wurde, vor und fällt das Tl(I)-Ion in der Kälte mit Kaliumchromat.

Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und ebenfalls wie oben weiter verfahren.

¹ Willm, a. a. O.

Die unter 2. angegebene Arbeitsweise ist nur dann möglich, wenn Thallium(I)- und Quecksilber(II)ion vorliegen. Im Falle des Vorhandenseins von Tl(III)-Ion wird man nach 1 arbeiten, wobei das KCN bei Vorhandensein von NH_3 das dreiwertige Thallium rasch in das einwertige überführt.

Angewendet: 0·3150 Tl	0·8300 Hg	Gefunden: 0·3149 Tl	0·8291 Hg
0·3780	0·3320	0·3784	0·3324
0·1890	0·1660	0·1895	0·1659

Kupfer.

Crookes trennt beide Metalle derart, daß er die Lösung mit schwefeliger Säure reduziert und vorerst beide mit KJ ausfällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird dann mit Ammoniak behandelt, wobei sich das CuJ unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes unter Bildung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x^+$ -Ion löst, während TlJ unverändert bleibt. Das Verfahren ist nicht zu empfehlen, da das TlJ stets kupferhaltig bleibt. Nicht besser ist ein anderes Verfahren, bei dem das Tl(I)-Ion in cyanalkalischer Lösung mit Schwefelammon niedergeschlagen wird. Willm fällt das Kupfer mit KOH, wobei TlOH in Lösung bleibt.

Wir versuchten zuerst das Thallium aus ammoniakalischer Lösung durch Chromation auszuschcheiden, es zeigte sich aber, daß stets etwas Kupfer dem Niederschlag beigemischt war. Da auch das Natriumthiosulfat sich als ungeeignet erwies, so benützten wir KCN als Komplexbildner; mit dem wir durchaus befriedigende Ergebnisse erzielen konnten.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung beider Metalle wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis eben eine klare Lösung entstanden ist. (Dreiwertiges Thalliumion wird nicht gelöst, doch erkennt man an der braunen Farbe des Niederschlages, daß das Cu(II) -Ion in die Komplexion übergeführt wurde.) Nach Zusatz von so viel KCN, daß die Lösung klar und farblos geworden ist, wird die Fällung des Thalliums mit Kaliumchromat wie immer vorgenommen.

Das Filtrat wird mit viel Natriumthiosulfat versetzt, stark schwefelsauer gemacht und so lange gekocht, bis das Kupfer quantitativ als Cu_2S ausgefallen ist.

Angewendet: 0·0252 Tl	0·0997 Cu	Gefunden: 0·0257 Tl	0·0997 Cu
0·3780	0·1994	0·3788	0·1989
0·6300	0·0498	0·6305	0·0502
0·6300	0·3988	0·6292	0·3983

II. Gruppe.

Wismut.

Im Schrifttum finden sich über die Trennung dieser beiden Elemente keine besonderen Angaben. Crookes hat gelegentlich der Thalliumbestimmung in Kiesen, Blei und Wismut vom

Thallium durch Kochen mit Na_2CO_3 getrennt. Wir prüften dieses Verfahren und fanden, daß das Thallium dabei vollkommen in Lösung bleibt und daß der Niederschlag frei davon ist. Doch hat diese Methode den Nachteil, daß das basische Wismutcarbonat in einem größeren Überschuß von Natriumcarbonat nicht vollständig unlöslich ist.

Einfach gestaltet sich diese Trennung durch Ausfällen des Wismuts als BiPO_4 ,¹ wobei dann das Thallium im Filtrat mit Chromation bestimmt werden kann.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung der Nitate wird soweit verdünnt, daß auf 100 cm^3 ungefähr 0.1 g Bi vorhanden sind. Die zum Sieden erhitzte Lösung wird unter Rühren mit Diammonphosphat versetzt, wobei krystallinisches BiPO_4 erhalten wird, das nach dem Glühen gewogen wird. Das im Filtrat befindliche Thallium wird als Tl_2CrO_4 in der Wärme gefällt.

Angewendet: 0.7178 Bi	0.0446 Tl	Gefunden: 0.7177 Bi	0.0450 Tl
0.4785	0.2233	0.4790	0.2240
0.4785	0.4467	0.4784	0.4469
0.0479	0.8934	0.0500	0.8938

Bei sehr kleinen Wismut- und großen Thalliummengen versagt die Trennung, indem immer Thallium mitgerissen wird, die doppelte Fällung aber ist wegen der Schwerlöslichkeit des BiPO_4 in HNO_3 nicht anwendbar.

Arsen.

Die Elemente der Arsengruppe geben mit Thallium schwerlösliche Sulfoverbindungen, die bereits zur analytischen Bestimmung des Thalliums herangezogen wurden.² Doch sind diese Verbindungen nicht konstant zusammengesetzt und daher von nur untergeordneter Bedeutung. Die Trennung des Arsens aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ist wie bei allen Thallium-Metalltrennungen auf diesem Weg unscharf. Mach und Lepper³ fällen Thallium(I)ion als Tl_2CrO_4 mit gutem Erfolge in Anwesenheit von fünfwertigem As aus ammoniakalischer Lösung. Wir können diese Trennung auf Grund unserer Erfahrungen ebenfalls empfehlen. Einfach läßt sich das Arsen durch Destillation bei Gegenwart von BrK aus salzsaurer Lösung vom Thallium trennen.⁴

Antimon.

Lamy und Des Cloiseaux⁵ fällen das Thallium als TlI , wobei stets doppelt gefällt werden muß, da der Niederschlag

¹ L. Moser, Z. f. anal. Ch. 45, 19 (1906).

² L. F. Hawley, C. 1907, II., 1.

³ Mach und Lepper, a. a. O.

⁴ Moser und Ehrlich, Ber. 55 (1920), 437.

⁵ Lamy und Des Cloiseaux, Ann. Chem. Phys. [4], 17 (1869), 310.

antimonhaltig ist. Wir gingen hier ähnlich wie beim Arsen vor und oxydierten das Sb(III)-Ion in ammoniakalischer Lösung mit H_2O_2 , wobei das Tl(I)-Ion in größerer Verdünnung selbst bei 100° nicht oxydiert wird. Für die Verwendung von Weinsäure gilt das beim Blei Gesagte. Nunmehr wird das Thallium wieder als Chromat niedergeschlagen.

Zur Bestimmung des Antimons wird das Filtrat schwefelsauer gemacht, eingeengt das Sb(V) zu Sb(III) reduziert und die Fällung mit H_2S vorgenommen.

Angewendet: 0·4782 Tl	0·1890 Sb	Gefunden: 0·4778 Tl	0·1902 Sb
0·0797	0·2363	0·0793	0·2352
0·2394	0·1418	0·2385	0·1422

Zinn.

Eine Trennung des Zinns vom Thallium nach der beim Arsen oder Antimon beschriebenen Weise ist deshalb nicht möglich, da Sn(IV) -Ion auch bei Gegenwart von bestimmten organischen Säuren (Weinsäure, Sulfosalizylsäure) in ammoniakalischer Lösung nicht vollkommen gelöst bleibt. Schon nach kurzem Erwärmen tritt Hydrolyse ein und der Tl_2CrO_4 -Niederschlag ist mit SnO_2 verunreinigt. Aus diesem Grunde kamen wir wieder auf die alte Methode zurück, bei der vorerst das Zinn als $\text{SnO}_2 \cdot \text{aq}$ gefällt wird. So lassen sich Mengen von Thallium bis zu 1 g bei einer Verdünnung bis rund 800 cm^3 durch einmalige Fällung vom Zinn scheiden. Bei Vorhandensein von über 0·5 g Zinn ist jedoch doppelte Fällung notwendig.

Arbeitsvorschrift: Die saure Lösung der beiden Salze wird mit Ammoniak neutralisiert (es muß Tl(I)-Ion vorliegen, andernfalls reduziert man in ammoniakalischer Lösung mit KCN und neutralisiert dann mit Essigsäure), säuert mit wenig Essigsäure an, fügt etwas $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ zu, verdünnt auf 500 cm^3 und erhitzt zum Sieden. Nach Stehenlassen in der Wärme wird von der SnO_2 heiß (wegen der Schwerlöslichkeit von TlCl) filtriert und die SnO_2 mit ammonnitrathaltigem Wasser sorgfältig gewaschen. Nach Einengen des Filtrates wird das Tl(I)-Ion wieder mit K_2CrO_4 gefällt.

Angewendet: 0·6376 Tl	0·4530 Sn	Gefunden: 0·6375 Tl	0·4538 Sn
0·0797	0·4530	0·0788	0·4524
0·6376	0·0453	0·6380	0·0460
0·3188	0·0906	0·3188	0·0908

Selen.

Selen kommt häufig in Mineralien vor, in denen das Thallium den wichtigsten Bestandteil bildet. Man könnte durch Reduktion

mit schwefeliger Säure oder mit Hydroxylamin in saurer Lösung wohl Selen zuerst abscheiden, jedoch ist dieser Vorgang deshalb nicht anzuempfehlen, da stets viel überschüssiges Reduktionsmittel in der Lösung bleibt, dessen Zersetzung längere Zeit in Anspruch nimmt.

Besser ist es, das $Tl(I)$ -Ion aus ammoniakalischer Lösung mit CrO_4 -Ion zu fällen [Selen(IV)ion wird vom Chromation nicht oxydiert]. Im Filtrat fällt man dann das Selen in der üblichen Weise mit Hydroxylaminchlorhydrat aus.

Angewendet:	0·5040 Tl	0·2718 Se	Gefunden:	0·5052 Tl	0·2718 Se
	0·1260	0·5436		0·1262	0·5440
	0·2520	0·0544		0·2524	0·0540
	0·0630	0·2176		0·0627	0·2166

Übe Umw

scher
wo bl
Reakti
probun
beeinf
und Is
Im fo
werde
des B
I
vom S
einiger
 $C_{21}H_{16}$
bild en



und le
benzalp
durch

Über Benzalarylphthalane und -naphthalane und die Umwandlung der ersteren in disubstituierte Indone

Von

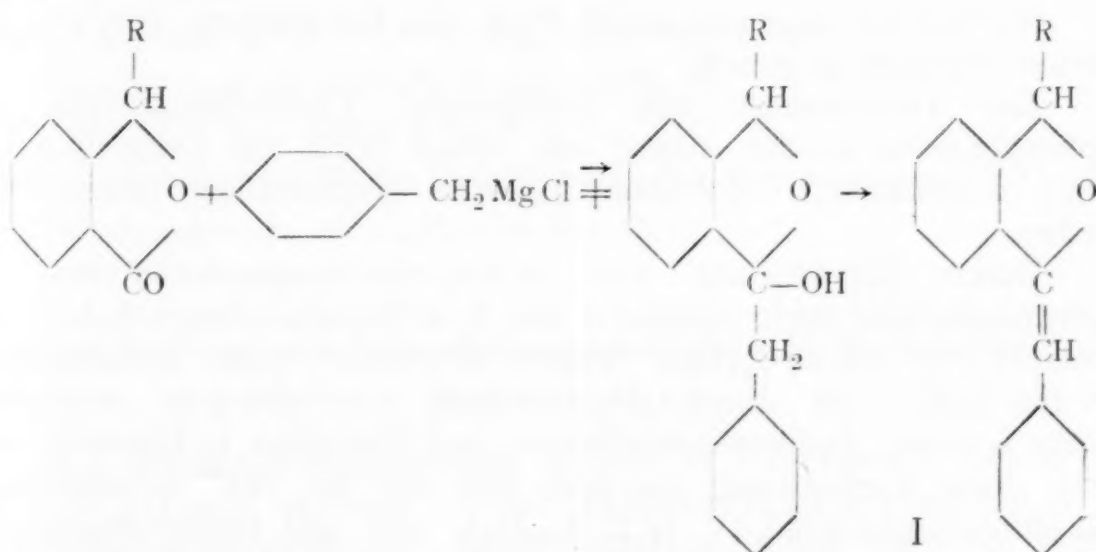
Richard Weiß und Paul Fastmann

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. November 1926)

Carbonsäureester reagieren in der Regel mit 2 Molen Grignard-scher Verbindungen, doch sind auch viele Fälle beschrieben worden, wo bloß 1 Mol der letzteren an die Ester angelagert wird. Diesen Reaktionsmöglichkeiten sind auch die Laktone unterworfen. Zur Erprobung, welche Faktoren die Reaktionsrichtung bei den letzteren beeinflussen, haben Weiß und seine Mitarbeiter das Benzalphthalid¹ und Isobenzalphthalid² in dieser Hinsicht einer Prüfung unterzogen. Im folgenden soll über weitere diesbezügliche Versuche berichtet werden, in welchen Arylphthalide und Arylnaphthalide der Einwirkung des Benzylmagnesiumchlorids unterworfen wurden.

Das Phenylphthalid lieferte auf diesem Wege weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 128 bis 131°, die unbeständig sind und nach einigen Wochen verharzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O$. Wir denken uns diese Verbindung nach folgendem Reaktionsbild entstanden:



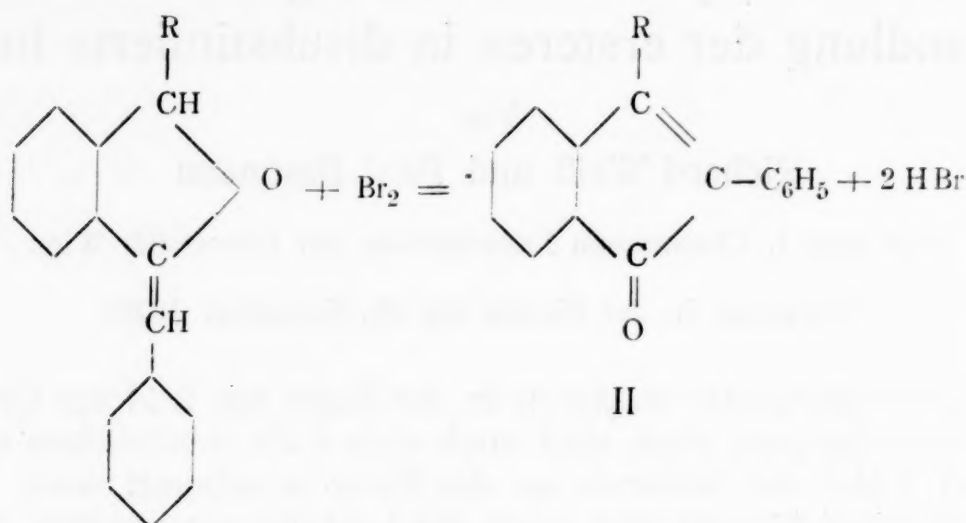
und legen ihr also die Konstitution I ($R = C_6H_5$) eines Phenylbenzalphthalans bei. Die angenommene Doppelbindung wollten wir durch Bromanlagerung nachweisen. Brom reagierte zwar, aber in

¹ R. Weiß und R. Sauermann, B. 58, 2736.

> > , K. Grobstein und R. Sauermann, B. 59, 301.

² > > und L. Sonnenschein, B. 58, 1043.

unerwarteter Weise. Es entstand unter Bromwasserstoffabspaltung Diphenylindon II ($R = C_6H_5$).



Aus dem *p*-Tolylphthalid konnte so ein beständiger Körper der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O$ gewonnen werden, weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 150 bis 155°. Wir fassen ihn analog als *p*-Tolylbenzalphthalan I ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$) auf. Auch dieser wurde der Bromeinwirkung unterworfen und ließ unter Bromwasserstoffabspaltung orangefarbige Krystalle vom Schmelzpunkt 136 bis 137° entstehen, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O$ bewies. Es trat also auch hier die gleiche Reaktion wie bei dem niedrigeren Homologen ein und man muß dieser Verbindung die Konstitution des bisher unbekannten 2-Phenyl-3-*p*-tolylindons II ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$) beilegen.

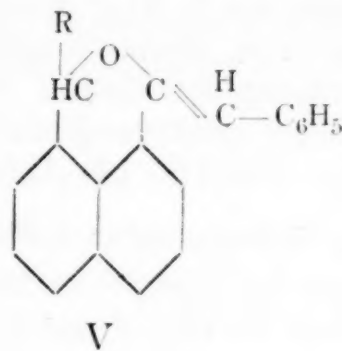
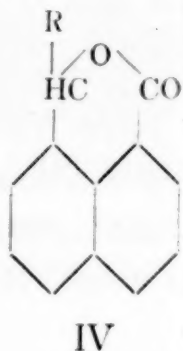
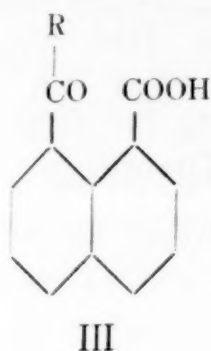
Hiermit ist also ein neuer Weg zur Darstellung von disubstituierten Indonen gegeben.

Zur Gewinnung des geeigneten Versuchsmaterials der Naphthalinreihe mußte zuerst ein neuer Weg zur Darstellung der bisher unbekannten monosubstituierten Naphthalide ausgearbeitet werden.

Durch Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid auf Naphthalsäureanhydrid entstand die 8, α -Naphthoynaphthalin-1-carbonsäure III ($R = C_{10}H_7$), weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 208 bis 212°, die durch konzentrierte Schwefelsäure dunkelblau gefärbt werden. Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Eisessig reduzierte diese Verbindung zu dem bei 192 bis 194° schmelzenden α -Naphthoynaphthalin IV ($R = C_{10}H_7$), das mit Benzylmagnesiumchlorid eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung $C_{29}H_{20}O$ gab, der man die Konstitution eines α -Naphthylbenzalnaphthalans V ($R = C_{10}H_7$) zuerkennen muß.

Die gleiche Reaktionsfolge führte vom Naphthalsäureanhydrid und *o*-Tolylmagnesiumbromid ausgehend über die bei 183 bis 184° schmelzende 8, *o*-Toluylnaphthalin-1-carbonsäure III ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$) zum *o*-Toluylnaphthalid IV ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$), das wieder durch Benzylmagnesiumchlorid in eine gelbe Verbindung $C_{26}H_{20}O$ vom

Schmelzpunkt 125 bis 127° umgewandelt wurde, der man analog die Struktur eines *o*-Tolylbenzalnaphthalans V ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$) zu erkennen muß.



Experimentelles.

Benzalphenylphthalan (I $R = C_6H_5$).¹

Zu einer Lösung von 10 g Phenylphthalid in absolutem Benzol wurde eine ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid, bereitet aus 7 cm Benzylchlorid und 1.4 g Magnesium, zutropfen gelassen. Nach längerem Stehen wurde das Gemenge mit verdünnter Salzsäure zersetzt, von der benzolisch-ätherischen Schichte das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des gebildeten Diphenyläthans der Wasserdampfdestillation unterworfen. Vom zurückbleibenden Harze wurden nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 5.3 g gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 128 bis 131° erhalten. Nach mehrwöchigem Stehen verharzt die Verbindung.

0.1967 g Substanz gaben 0.6391 g CO_2 und 0.1057 g H_2O .

Ber. für $C_{21}H_{16}O$: 88.69% C und 5.80% H.

Gef.: 88.61% C und 6.01% H.

0.0104 g Substanz in 0.1371 g Kampfer gaben eine Depression von 10.3°.

Molekulargewicht von $C_{21}H_{16}O = 284.13$.

Gef.: 294.6

Umwandlung des Benzalphenylphthalids in Diphenylindon (II $R = C_6H_5$).

1 g Benzalphenylphthalan wurde in Chloroform gelöst und mit 0.57 g Brom versetzt. Unter gelinder Wärmeentwicklung entsteht Bromwasserstoffsäure. Nach längerem Stehen wird mit Wasser und schwefeliger Säure ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, wobei rote Krystalle vom Schmelzpunkt 153 bis 155° gewonnen wurden. Ein Mischschmelzpunkt mit Diphenylindon zeigte keine Depression.

¹ Dieser und der folgende Versuch wurden von Herrn Walter Handl ausgeführt.

Benzal-*p*-tolylphthalan (I R = C₆H₄.CH₃)

wurde analog dem Benzalphenylphthalan aus 10 g *p*-Tolylphthalid und einer aus 5.31 g Benzylchlorid und 0.8 g Magnesium bereiteten Lösung von Benzylmagnesiumchlorid dargestellt. Der nach der Wasserdampfdestillation verbleibende Rückstand wird am besten aus Toluol umkrystallisiert. Die reine Verbindung ist farblos und schmilzt von 150 bis 155° Ausbeute 50% der Theorie.

0.1744 g Substanz gaben 0.5655 g CO₂ und 0.0967 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O: 88.55% C und 6.08% H.

Gef.: 88.43% C und 6.21% H.

2-Phenyl-3-*p*-tolylindon (II R = C₆H₄.CH₃).

2 g Benzal-*p*-tolylphthalan und 1 g Brom wurden in der bei der Darstellung des Diphenylindons beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Der so erhaltene Körper scheidet sich aus Alkohol oder Eisessig in roten Krystallen vom Schmelzpunkt 136 bis 137° ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe.

2.930 mg Substanz gaben 1.540 mg H₂O und 9.550 mg CO₂.

Ber. für C₂₂H₁₆O: 89.15% C und 5.44% H.

Gef.: 88.89% C und 5.88% H.

8- α -Naphthoyl-1-naphthoesäure (III R = C₁₀H₇).

12 g gereinigtes und bei 150° getrocknetes Naphthalsäureanhydrid wird mit 1 l trockenen Toluols zum Sieden erhitzt, wobei der größte Teil in Lösung geht. Hierauf wird etwas abgekühlt und unter Umschütteln mit einer aus 17 g α -Bromnaphthalin und 2 g Magnesium bereiteten ätherischen Lösung von α -Naphthylmagnesiumbromid versetzt. Unter Wärmeentwicklung scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Nach längerem Stehen wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt und nach dem Abheben das Lösungsmittel abgeblasen. Der gelbe feste Rückstand wird durch wenig Äther von anhaftenden harzigen Verunreinigungen befreit und durch Umlösen aus Alkohol und Eisessig in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 208 bis 212° erhalten. Die Ausbeuten schwanken zwischen 55 bis 65% der Theorie an reiner Säure. In konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Substanz zuerst blaue Farbe, die bei höherer Temperatur in rotbraun umschlägt, wobei die Substanz weitgehend verändert wird.

0.1782 g Substanz gaben 0.5268 g CO₂ und 0.0667 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₄O₃: 80.95% C und 4.33% H.

Gef.: 80.62% C und 4.19% H.

8-*o*-Toluyyl-1-naphthoesäure (III R = C₆H₄.CH₃).

10 g Naphthalsäureanhydrid, 10.8 g *o*-Bromtoluol und 1.53 g Magnesium wurden in der vorstehend beschriebenen Weise zur

Reaktion gebracht, das so erhaltene gelbe, krümelige Rohprodukt wird in Alkohol gelöst, wobei sich die unveränderte Naphthalsäure zuerst abscheidet. Aus der eingengten Mutterlauge fällt die 8-*o*-Toluyyl-1-naphthoesäure aus. Zur Analyse mehrmals aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, zeigte sie den Schmelzpunkt 183 bis 184°. Ausbeute 70% der Theorie.

0.1751 g Substanz gaben 0.5053 g CO₂ und 0.0798 g H₂O.

Ber. für C₁₉H₁₁O₃: 78.60% C und 4.86% H.

Gef.: 78.70% C und 5.10% H.

α -Naphthyl-naphthalid (IV R = C₁₀H₇).

6 g Naphthoynaphthoesäure wurden in 24 g Eisessig gelöst und mit 6 g 50prozentiger Jodwasserstoffsäure und mit 6 g roten Phosphors am Rückflußkühler 1 bis 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Mit 50 bis 70 cm³ heißen Eisessigs verdünnt, wird die Lösung vom roten Phosphor über Glaswolle abfiltriert und nach dem Erkalten mit Wasser das Lakton gefällt. Mit 2 *n* Kalilauge wird aus dem Rohprodukt unveränderte α -Naphthoynaphthoesäure entfernt und der Rückstand aus wenig Eisessig in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 192 bis 194° erhalten. Ausbeute 60 bis 65% der Theorie an einmal umkrystallisierter Substanz.

0.1838 g Substanz gaben 0.5709 g CO₂ und 0.0732 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₄O₂: 85.13% C und 4.55% H.

Gef.: 84.71% C und 4.46% H.

o-Tolyl-naphthalid (IV R = C₆H₄CH₃).

Nach derselben Vorschrift wurde unter Einhaltung gleicher Mengenverhältnisse das *o*-Tolyl-naphthalid aus 8-*o*-Toluyyl-1-naphthoesäure erhalten. Der bisweilen ölige Rückstand wird durch Extraktion mit 2 *n* Kalilauge vom Ausgangsmaterial befreit und aus 80prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Analysenrein konnte die Substanz durch abwechselndes Umlösen aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle und aus 80prozentiger Essigsäure in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 146 bis 150° erhalten werden.

0.1732 g Substanz gaben 0.5242 g CO₂ und 0.0815 g H₂O.

Ber. für C₁₉H₁₄O₂: 83.18% C und 5.15% H.

Gef.: 82.54% C und 5.27% H.

Di- α -naphthylmethan-8-carbonsäure.

3 g α -Naphthyl-naphthalid löst man in wenig siedenden Alkohol und versetzt allmählich unter weiterem Kochen mit der zehnfachen

Menge 3prozentigen Natriumamalgams. Nach acht bis zehn Stunden ist diese Reaktion beendet. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung wird zur Trockene eingedampft. Beim Versetzen des Rückstandes mit heißem Wasser geht das Natriumsalz der Dinaphthylmethancarbonsäure in Lösung, während sich das unveränderte Lakton abscheidet. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gewinnt man die freie Säure in weißen amorphen Flocken. Ihre mit geglühten Natriumsulfat getrocknete Lösung in Äther scheidet beim Verdunsten Krystalle vom Schmelzpunkt 160 bis 162° ab. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird die Verbindung rotbraun gefärbt.

19·995 mg Substanz gaben 61·310 mg CO₂ und 9·700 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O₂: 84·58% C und 5·17% H.

Gef.: 83·79% C und 5·44% H.

α -Naphthylbenzalnaphthalan (VR = C₁₀H₇).

Zu einer benzolischen Lösung von 2·5 g α -Naphthyl-naphthalid wurde eine aus 1·27 g Benzylchlorid und 0·30 g Mg bereitete ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid hinzugefügt. Nach längerem Stehen und Zersetzen mit Salzsäure wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen. Die Verbindung stellt gelbe verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 177° aus Eisessig dar. Ausbeute 60% der Theorie.

0·1679 g Substanz gaben 0·5553 g CO₂ und 0·0822 g H₂O.

Ber. für C₂₉H₂₀O: 90·59% C und 5·25% H.

Gef.: 90·20% C und 5·48% H.

o-Tolylbenzalnaphthalan (VR = C₆H₄·CH₃).

Konnte ebenfalls in vorstehend beschriebener Weise aus 4 g *o*-Tolyl-naphthalid und einer aus 2·30 g Benzylchlorid und 0·44 g Magnesium bereiteten ätherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid, wobei ersteres in 50 cm³ Benzol gelöst war, dargestellt werden. Das so erhaltene Rohprodukt konnte durch Auslaugen mit 20 cm³ Alkohol vom unveränderten Ausgangsmaterial getrennt werden. Aus der heißen Eisessiglösung scheiden sich beim Erkalten lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 127° ab. Ausbeute 50% der Theorie an reiner Substanz.

0·1745 g Substanz gaben 0·5737 g CO₂ und 0·0951 g H₂O.

Ber. für C₂₆H₂₀O: 89·62% C und 5·78% H.

Gef.: 89·66% C und 6·10% H.

Opium
worde
lange
den
täten
des L
der M
unters
der
erhalte
auch
gemäß

CH₃O

CH₃O

(1921);
1272 (19

2

der Chem
der Chem

Über Opiumalkaloide

VII. Mitteilung¹

Synthese des Laudanins und des Laudanidins

Von

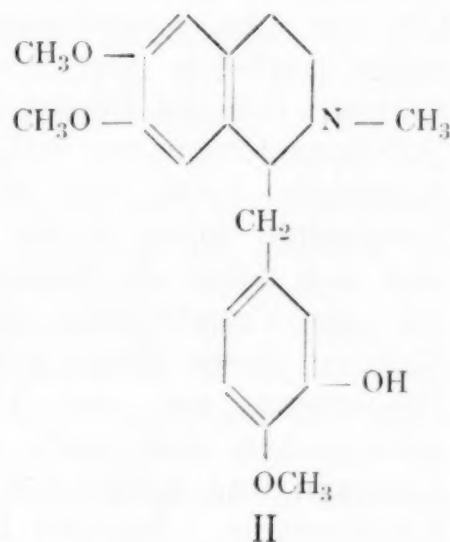
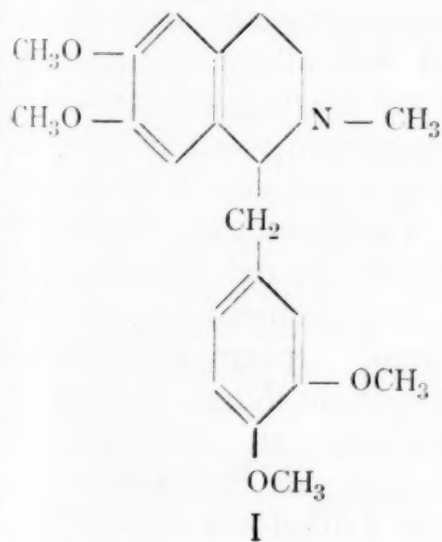
Ernst Späth w. M. d. Akad. d. Wiss. und Alfred Burger

(Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. November 1926)

Allgemeines.

Laudanin und Laudanidin sind bekanntlich Alkaloide, die im Opium in kleiner Menge vorkommen und von O. Hesse² isoliert worden sind. Die Aufklärung der Konstitution dieser Basen ist lange Zeit neben anderen Gründen deshalb nicht geglückt, weil den Untersuchungen über diese Stoffe stets nur geringe Quantitäten zur Verfügung standen. Erst 50 Jahre nach der Auffindung des Laudanins hat der eine von uns feststellen können, daß bei der Methylierung dieser Base das bereits bekannte und genauer untersuchte razemische Laudanosin (Formel I) entsteht und daß bei der Oxydation des O-Äthyllaudanins Äthylätherisovanillinsäure erhalten wird. Dadurch war sowohl der Aufbau des Laudanins als auch die Lage der phenolischen Hydroxylgruppe in dieser Base gemäß der Formel II eindeutig geklärt.



¹ I. Mitt.: Monatshefte für Chemie, 41, 297 (1920); II.: daselbst, 42, 273 (1921); III.: Ber. der Deutschen chem. Ges., 58, 200 (1925); IV.: daselbst, 58, 1272 (1925); V. und VI.: daselbst, 59, (1926).

² O. Hesse, Ann. der Chem., 153, 53 (1870); Suppl., 8, 272 (1872); Ann. der Chem., 176, 201 (1875); Ber. der Deutschen chem. Ges., 4, 694 (1871); Ann. der Chem., 282, 208 (1894).

Die durch Abbau ermittelte Konstitutionsformel des Laudanins wurde durch die von Späth und Lang durchgeführte Synthese dieses Alkaloids vollauf bestätigt. Der hiebei beschrittene Weg verlief über die alte von Bischler und Napieralski aufgefundene Synthese von Isochinolinabkömmlingen, die in verbesserter Form namentlich von Pictet zur künstlichen Darstellung des Laudanosins verwendet worden war. Diese Synthese des Laudanins ermöglichte, die Lage der phenolischen Hydroxylgruppe unabhängig von den Ergebnissen des oxydativen Abbaues zu bestimmen und die Übereinstimmung dieser beiden Ergebnisse erhöhte die Sicherheit der ermittelten Formel.

Das Laudanin enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Es ist aber bemerkenswerterweise optisch inaktiv, obwohl die meisten Naturstoffe, welche derartige Kohlenstoffatome besitzen, optische Aktivität aufweisen. Zur Erklärung dieses Befundes kann man annehmen, daß das Laudanin zunächst im Mohn optisch aktiv gebildet wird, sich aber im Laufe der Zeit durch Inhaltsstoffe der Pflanze oder bei der Aufarbeitung des Opiums razemisiert. Es wäre aber auch möglich, daß das Laudanin bereits bei der Synthese in der Pflanze in inaktiver Form vorliegt, eine Frage, die namentlich K. Heß in ausführlicher Weise, wenn auch nicht ohne Widerspruch durch andere Fachkollegen, diskutiert hat. Wir konnten diese Verhältnisse genauer prüfen, als wir¹ im Laudanidin und im Tritopin Alkaloide fanden, welche als die Linksform des Laudanins angesehen werden mußten. Die Aufklärung der Konstitution des Laudanidins wurde in der gleichen Weise durch oxydativen Abbau vorgenommen wie die Bestimmung der Formel des Laudanins. Auf Grund dieses Ergebnisses war zu erwarten, daß man durch Razemisierung des Laudanidins zum Laudanin kommen müsse. Die von uns vorgenommenen Razemisierungsversuche des Laudanidins verliefen aber ohne Erfolg, wobei wir allerdings angeben müssen, daß mit Rücksicht auf die kleinen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nur wenig Versuche vorgenommen werden konnten. Jedenfalls kann man sagen, daß die optisch aktiven Formen des Laudanins keine leicht razemisierbaren Verbindungen vorstellen und daß daher die Razemisierung dieser Stoffe in der Pflanze oder bei der Verarbeitung der Droge wenig wahrscheinlich ist. Zur Klärung dieser Frage wird es notwendig sein, Opium gleichartiger Provenienz auf das Vorkommen laudanosinähnlicher Basen zu untersuchen und auch zur Tatsache Stellung zu nehmen, daß Codamin und natürliches Laudanosin sich von der Rechtsform des Laudanosins, dagegen Laudanidin von der Linksform dieser Base ableiten.

Da wir seinerzeit bei der Aufklärung der Konstitution des Laudanidins nur sehr geringe Mengen dieser Base zur Verfügung

¹ Späth und Bernhauer, Ber. der Deutschen chem. Ges., 58, 200 (1925); Späth und Seka, Ber. der Deutschen chem. Ges., 58, 1272 (1925).

hatten, waren wir bemüht, die Formel dieser Verbindung durch Synthese zu erhärten. Ein voller Aufbau des Laudanidins wäre denkbar gewesen, wenn es gelungen wäre, eine Spaltung des von uns synthetisch erhaltenen Laudanins in die optisch aktiven Komponenten zu bewerkstelligen. Doch bereits Hesse¹ hat vergebliche Versuche angestellt, ausgehend vom natürlichen inaktiven Laudanin zum Laudanidin zu gelangen. Auch unsere Bemühungen, durch Salzbildung des synthetischen razemischen Laudanins mit optisch aktiven Säuren Verbindungen zu erhalten, welche eine Spaltung der Razemform erlaubt hätten, waren ohne Erfolg. Wir haben daher diese Versuche, die zumeist ein großes Material erfordern, unterbrochen und sind dann auf anderem Wege zur künstlichen Darstellung des Laudanidins gelangt.

Wie kürzlich Späth und Holter² gezeigt haben, lassen sich Corybulbin und Iso-corybulbin, zwei Phenolbasen aus *Corydalis cava*, durch partielle Verseifung der Methoxylgruppen des vollständig methylierten Corydalins durch rauchende Salzsäure bei 100° darstellen. Derselbe Weg wurde auch bei der Synthese des Laudanins und des Laudanidins eingeschlagen.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Laudanins diente das razemische Laudanosin, das von Pictet und Finkelstein³ synthetisiert und in die optisch aktiven Komponenten gespalten worden war. Die Darstellung des razemischen Laudanosins aus Papaverin nach den Angaben von Pictet und Athanasescu,⁴ ferner Pyman und Reynolds⁵ ist mit schlechten Ausbeuten verbunden und sehr mühsam, wenn es sich um die Gewinnung größerer Mengen dieser Base handelt. Wir kamen besser zum Ziel, indem wir Dimethylsulfat an Papaverin lagerten und das erhaltene rohe quaternäre Produkt an einer Bleikathode elektrolytisch reduzierten. So erhielten wir razemisches Laudanosin in einer Ausbeute von 70%. Laudanosin wird bereits bei 100° durch rauchende Salzsäure im Einschlußrohr langsam verseift. Wenn man razemisches Laudanosin mit Salzsäure nur so lange erhitzt, daß etwa die Hälfte dieser Base durch Alkalilöslichkeit als Phenolbase erkannt werden kann, durfte man vermuten, daß der größere Teil dieser Verbindungen noch drei Methoxylgruppen enthalten wird. Zur völligen Lösung war nur noch notwendig, die durch Verseifung gebildeten Phenolbasen in einheitliche Stoffe zu zerlegen. Glücklicherweise sind die Eigenschaften des Laudanins von denen der begleitenden isomeren Basen so verschieden, daß die Abscheidung leicht gelang. Zur Spaltung des Laudanosins wurde diese

¹ Hesse, Journ. f. pr. Chem., [2], 65, 42 (1902).

² Späth und Holter, Ber. der Deutschen chem. Ges., 59 (1926).

³ Pictet und Finkelstein, Compt. rend. de l'Acad. d. Sc., 148, 925 (1909).

⁴ Pictet und Athanasescu, Compt. rend. del'Acad. d. Sc., 131, 689 (1900).
Ber. der Deutschen chem. Ges., 33, 2346 (1900).

⁵ Pyman und Reynolds, Journ. of the Chem. Soc., 97, 1323 (1910).

Base mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure (d 1·19) 20 Minuten auf 100° erhitzt, wobei etwa 50% der Ausgangsbasis in Phenolbasen verwandelt wurde. Die Trennung derselben von unverändertem Laudanosin erfolgte auf Grund ihrer Löslichkeit in verdünnter Lauge. Durch Wiederholung der Salzsäureeinwirkung wurde der Hauptteil des Laudanosins in Phenolbasen übergeführt. Beim Lösen der rohen Phenolbasen in Methylalkohol erhielt man eine krystallinische Abscheidung, die etwa 20% ausmachte und nach dem Umlösen bei 166 bis 167° schmolz. Sie war in jeder Hinsicht identisch mit dem natürlichen Laudanin und zeigte sich völlig gleich mit dem von Späth und Lang¹ erhaltenen synthetischen Produkt. Da das razemische Laudanosin aus einfachen Verbindungen künstlich aufgebaut werden kann, liegt in der beschriebenen Umwandlung des Laudanosins in das Laudanin eine zweite Synthese dieses Alkaloids vor.

Wie wir früher zeigen konnten, ist das Laudanidin die Linksform des Laudanins. Wenn man *l*-Laudanosin in gleicher Weise wie razemisches Laudanosin mit konzentrierter Salzsäure auf 100° erhitzt, konnte man erwarten, daß hierbei *l*-Laudanin, das mit Laudanidin identisch sein mußte, auftreten werde. Zur Vornahme dieser Versuche haben wir zunächst nach Pictet razemisches Laudanosin mittels der chinasäuren Salze in *l*- und *d*-Laudanosin gespalten. Zur Reinigung wurde aus Äther krystallisiert, wobei die inaktive Verbindung zuerst zur Ausscheidung gelangte. Durch partielle Verseifung des *l*-Laudanosins wurde eine gleichfalls in Methylalkohol schwerlösliche Phenolbase erhalten, die nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit Laudanidin (Tritopin) völlig identisch war.

Das *d*-Laudanin, das wir in derselben Weise aus *d*-Laudanosin darstellen konnten, war ebenso wie das *l*-Laudanin eine bei 184 bis 185° schmelzende Verbindung. Daß das Laudanidin tatsächlich die Linksform des Laudanins vorstellt, wurde in zwingender Weise dadurch bewiesen, daß beim Vermischen von gleichen Teilen Laudanidin und *d*-Laudanin (Schmelzpunkt 184° bis 185°) eine bei 166 bis 167° schmelzende Base erhalten wurde, die inaktives Laudanin vorstellte.

Experimentelles.

Synthese des Laudanins.

Das zur Darstellung des Laudanins verwendete razemische Laudanosin wurde durch Reduktion von Papaverinmethylethersulfat an einer Bleikathode gewonnen.

¹ Späth und Lang, Monatshefte für Chemie, 42, 273 (1921).

Hiezu wurde 21 g Papaverin nach der Vorschrift von Decker und Pschorr¹ mit Dimethylsulfat zur Reaktion gebracht und das in 800 cm³ 35-volumprozentiger Schwefelsäure gelöste rohe quaternäre Produkt im Tafel'schen Apparat reduziert. Die Temperatur wurde auf etwa 30° gehalten. Es wurde durch 3 Stunden bei 13 Volt und 42 Ampère reduziert. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt wurde nach dem Filtrieren von Bleisalzen unter Kühlung mit Soda neutralisiert, wobei der Hauptteil des gebildeten razemischen Laudanosins als bald krystallinisch erstarrende Fällung erhalten wurde. Ein kleiner Teil dieser Base wurde noch durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Äther gewonnen. Die gesammelten rohen Basen wurden in einem Soxhlet-Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand in Alkohol gelöst und durch Versetzen mit Wasser zur Ausfällung gebracht. Man erhielt verfilzte Nadeln, die bei 115° schmolzen und nach dem Vermischen mit razemischem Laudanosin, das nach Pictet gewonnen worden war, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigten. Die Ausbeute war bis zu 70% der theoretischen.

Einige Vorversuche zeigten, daß beim Erhitzen von razemischem Laudanosin durch 20 Minuten mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure ($d = 1.19$) im Einschlußrohr auf 100° etwa die Hälfte des Laudanosins in Phenolbasen übergeführt wird. Die folgenden Spaltversuche wurden unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt.

Zur Überführung von razemischem Laudanosin in Laudanin wurden 7 g der ersteren Base mit 70 cm³ konzentrierter Salzsäure von der Dichte 1.19 im Bombenrohr genau 20 Minuten auf 100° erhitzt. Hiezu wurde das Bombenrohr in siedendes Wasser, das sich in einem großen Kolben befand, rasch eingeführt und nach Ablauf der genannten Zeit sogleich gekühlt. Im Rohr war deutlicher Druck, der durch Aufschmelzen abgelassen wurde. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch wurde nach dem Alkalisieren durch Soda erschöpfend mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden nun mit 5prozentiger Kalilauge geschüttelt, wobei die Phenolbasen unter Bräunung in die wässrige Lösung hineingingen. Nach mehrmaligem Behandeln der ätherischen Lösung mit Kalilauge waren die Phenolbasen dem Äther völlig entzogen. Das im Äther gelöste unveränderte razemische Laudanosin blieb nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in einer Menge von 3.5 g zurück. Die alkalischen Auszüge wurden zur Vermeidung einer merklichen Autoxydation der gelösten Basen sogleich mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und dann mit Äther völlig erschöpft. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 3 g einer bereits teilweise krystallinischen Masse zurück, welche das Gemisch der Phenolbasen

¹ Decker und Pschorr, Ber. der Deutschen chem. Ges., 37, 3401 (1904).

vorstellte. Durch Erhitzen des zurückgewonnenen razemischen Laudanosins mit konzentrierter Salzsäure und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der bereits beschriebenen Weise wurden noch 1.5 g Phenolbasen gewonnen. Die vereinigten Phenolbasen wurden mit 10 cm³ absolutem Methylalkohol einige Zeit zum gelinden Sieden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die amorphen Stoffe in Lösung gingen, während die Krystalle in der Hauptsache ungelöst zurückblieben. Nach 24stündigem Stehen dieser Lösung bei niedriger Temperatur hatten sich reichlich Krystalle ausgeschieden, die durch Abgießen der Mutterlauge und Waschen mit eiskaltem Methylalkohol teilweise gereinigt wurden. Sie stellten bereits ziemlich reines Laudanin vor, wogen 0.88 g und schmolzen nach vorangehendem Sintern bei 160 bis 163°. Durch Umlösen aus möglichst wenig heißem Methylalkohol wurde das Produkt völlig rein vom Vakuumschmelzpunkt 166 bis 167° erhalten. Diese Base zeigt also denselben Schmelzpunkt wie Laudanin. Da der Mischschmelzpunkt der eben erhaltenen synthetischen Base mit natürlichem Laudanin und mit synthetischem Laudanin, welches nach Späth und Lang dargestellt worden war, gleichfalls bei 166 bis 167° lag, die Methoxylbestimmung den richtigen Wert zeigte und ferner die Krystallformen der genannten Basen nach der Beurteilung unter dem Mikroskop gleich waren, kann man sicher annehmen, daß das bei der Spaltung des razemischen Laudanosins durch konzentrierte Salzsäure erhaltene Produkt Laudanin vorstellt.

1.930 mg gaben nach Zeisel-Pregl 3.960 mg AgJ.

Ber. für C₂₀H₂₅O₄N = C₁₇H₁₅(OH)(OCH₃)₃N: 27.120% CH₃O.

Gef.: CH₃O 27.110%.

Synthese des Laudanidins.

Zur Gewinnung der optisch aktiven Formen des Laudanins wurde vorerst *l*- und *d*-Laudanosin aus der Razembase mit Hilfe der chinasauen Salze entsprechend den Angaben von Pictet und Athanasescu dargestellt. Das rohe *l*-Laudanosin zeigte als freie Base noch nicht den richtigen Schmelzpunkt, konnte aber durch Krystallisation aus niedrig siedendem Petroläther leicht völlig rein erhalten werden. Hierzu wurde die im Soxhletapparat befindliche Base durch Extraktion mit Petroläther ausgezogen, wobei im Auszug allmähliche Abscheidung von Krystallen eintrat. Dieselben wurden von Zeit zu Zeit von der Lösung getrennt und durch Schmelzpunkt auf Reinheit geprüft. Etwas schwieriger verläuft die Darstellung der Rechtsform des Laudanosins, deren chinasaures Salz infolge der Leichtlöslichkeit nicht gut gereinigt werden konnte. Durch Krystallisation der Rohbase aus Äther, wobei zunächst Abscheidung der Razembase eintritt, und darauffolgende Krystallisation aus Petroläther erhielten wir reines *d*-Laudanosin. Jedenfalls bewährt sich das von Pictet angegebene Verfahren zur Darstellung der optisch aktiven Laudanosine.

Zur Synthese des *l*-Laudanins, welches nach unseren analytischen Arbeiten mit dem Laudanidin identisch sein mußte, wurden 3 g *l*-Laudanosin vom Schmelzpunkt 88 bis 89° mit 30 cm³ konzentrierter Salzsäure der Dichte 1·19 im Einschlußrohr durch 20 Minuten auf 100° erhitzt und auch im übrigen genau so verfahren wie bei der Synthese des Laudanins. Beim Umkrystallisieren der rohen Phenolbasen, die 1·942 g wogen und durch zweimalige Verseifung von *l*-Laudanosin erhalten worden waren, aus 5 cm³ absolutem Methylalkohol wurden nach 24stündigem Stehen 0·375 g weißer Krystalle erhalten, die im evakuierten Röhrchen bei 179° sinterten und bei 180 bis 182·5° schmolzen. Durch Umlösen aus heißem Methylalkohol und Einengen der erhaltenen Lösung auf etwa 5 cm³ bekam man nach längerem Stehen ziemlich große, sehr glänzende Krystalle, die im evakuierten Röhrchen bei 184 bis 185° schmolzen. Das Gemisch gleicher Teile der synthetischen Base und des Laudanidins schmolz gleichfalls bei 184 bis 185°. Da auch Drehung und Methoxylzahl mit denen des Laudanidins übereinstimmen, liegt sicher synthetisches Laudanidin vor.

4·993 mg gaben nach Zeisel-Pregl 10·315 mg AgJ.

Ber. für C₂₀H₂₅O₄N = C₁₇H₁₅(OH)(OCH₃)₃N: CH₃O 27·120%.

Gef.: CH₃O 27·300%.

0·2291 g Base in Chloroform auf 10 cm³ aufgefüllt, drehten im 1-dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um $\alpha_D^{17} = -2·17°$. $[\alpha]_D^{17} = -94·8°$. Gelegentlich unserer früheren Versuche fanden wir für Laudanidin $[\alpha]_D^{18} = -90·6°$, während für das damit identische Tritopin der Wert $-85·7°$ beobachtet wurde. Diese Werte wurden mit Vorbehalt angegeben, weil bei den damaligen Bestimmungen nur wenig Substanz zur Verfügung stand. Das in der vorliegenden Arbeit ermittelte Ergebnis darf als die richtige Drehung des Laudanidins angesehen werden.

In der gleichen Weise wurden 3·3 g *d*-Laudanosin durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Phenolbasen umgewandelt. Das nach der ersten Spaltung zurückgewonnene *d*-Laudanosin wurde von neuem der Einwirkung der Salzsäure unterworfen. Insgesamt wurden 2·02 g des Gemisches der Phenolbasen erhalten. Durch Erwärmen derselben mit 5 cm³ Methylalkohol und längerem Stehenlassen wurden 0·346 g von ziemlich reinem *d*-Laudanin abgeschieden. Durch Umlösen aus Methylalkohol erhielt man glänzende bei 184 bis 185° schmelzende Krystalle, welche das reine *d*-Laudanin vorstellten.

3·413 mg gaben nach Zeisel-Pregl 7·180 mg AgJ.

Ber. für C₂₀H₂₅O₄N = C₁₇H₁₅(OH)(OCH₃)₃N: CH₃O 27·120%.

Gef.: CH₃O 27·800%.

0·1102 g Base in Chloroform auf 10 cm³ aufgefüllt, drehten im 1-dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um $\alpha_D = +1·03°$. Daraus $[\alpha]_D^{17} = +93·5°$. Für das *l*-Laudanin wurde $[\alpha]_D^{17} = -94·8°$ gefunden.

Im Opium ist das *d*-Laudanidin noch nicht aufgefunden worden, es ist aber wahrscheinlich, daß gewisse Opiumsorten diese Base enthalten.

Daß in dieser Base das *d*-Laudanin vorliegt, ist aus dem beobachteten Schmelzpunkt, der Schwerlöslichkeit der Base in Methylalkohol, die auch dem razemischen Laudanin und dem *l*-Laudanin zukommt, der optischen Aktivität und schließlich dem Ergebnis der Vermischung derselben mit der gleichen Menge *l*-Laudanin deutlich erkennbar. 5 mg *l*-Laudanin und dieselbe Menge der Base, die wir als *d*-Laudanin angesehen hatten, wurden aus wenig Methylalkohol krystallisiert, wobei eine bei 166 bis 167° schmelzende Verbindung ausgeschieden wurde. Denselben Schmelzpunkt zeigt das natürliche Laudanin. Vermischt man gleiche Quantitäten beider Stoffe, so beobachtet man den gleichen Schmelzpunkt, so daß die Anwesenheit von razemischem Laudanin festgestellt erscheint.

Beitrag zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes der Brunner'schen Triazolsynthese

Von

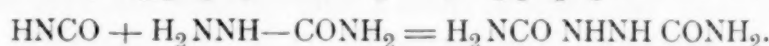
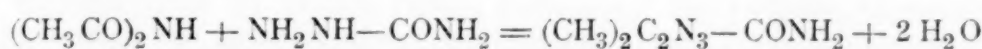
Karl Brunner und Johann Medweth

(IV. Mitteilung über Triazole von K. Brunner und Mitarbeitern¹⁾)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck: Vorstand Prof. Philippi

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dezember 1926)

Für die Bildung von symmetrischem Dimethyltriazol aus Diacetamid und Semicarbazid, die sogar in wässriger Lösung und schon bei Zimmertemperatur vor sich geht, hat K. Brunner eine Erklärung gegeben,² die ein hypothetisches Zwischenprodukt, nämlich ein Triazolcarbonamid zur Grundlage hatte. Aus diesem Zwischenprodukt könnte dann, wie die folgenden Reaktionsgleichungen ausdrücken, durch Abspaltung von Isocyansäure (Carbonimid), die mit einem zweiten Molekül Semicarbazid das schwerlösliche Hydrazodicarbonamid bildet, freies Dimethyltriazol entstehen.



Es ist uns nun gelungen, durch die Einwirkung von Cyansäure auf Dimethyltriazol ein Produkt zu gewinnen, das wir für das hypothetische Zwischenprodukt zu halten berechtigt sind.

Es hat nämlich, wie die Analyse ergab, die Zusammensetzung des mit Cyanat des Dimethyltriazols isomeren Dimethyltriazolcarbonamides, ohne die Eigenschaften eines Cyanates zu zeigen. Mit Wasser erwärmt, liefert es die berechnete Menge an Dimethyltriazol. Mit Äthylalkohol gekocht, entsteht neben Dimethyltriazol Allophansäureäthylester. Beim Erwärmen mit einer Lösung, die Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat enthält, entsteht allmählich eine Fällung von Hydrazodicarbonamid. Es zeigt also ein Verhalten, das den zwei letzten der oben aufgestellten Reaktionsgleichungen entspricht.

Der zunächst Erfolg versprechende Weg, durch die Einwirkung einer ätherischen Lösung von Cyansäure auf die ätherische Lösung von Dimethyltriazol ein Cyanat und daraus durch spontane Umlagerung das Carbonamid des Dimethyltriazols zu erhalten, führte nicht

¹ K. Brunner, Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 509.

W. Miller, Ibid. 929, H. Wolchowe, Monatshefte für Chemie, 37 (1916), 473.

² Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 514 und 515.

zum Ziel. Zu diesem Versuch wurden die beim Erhitzen von Cyansäure im Wasserstoffstrom erzeugten Cyansäuredämpfe in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte ätherische Dimethyltriazollösung eingeleitet. Der Versuch entsprach dem Verfahren, welches Arthur Michael und Harold Hibbert bei ihren Untersuchungen der Cyanat-Harnstoffumlagerung beschrieben.¹

Bei unseren Versuchen entstand erst nach dem Konzentrieren der ätherischen Lösung, das unter -2° bei Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt wurde, eine krystallisierte Ausscheidung, die gesammelt und vom Äther befreit, bei der Analyse Resultate ergab, welche auf ein Gemenge von Dimethyltriazol und wechselnden Mengen von Polymeren der Cyansäure hinwiesen.

Erst als wir Cyansäure, die aus wässrigen Lösungen von Kaliumcyanat bei niedriger Temperatur durch konzentrierte Essigsäure frei wurde, auf Dimethyltriazol einwirken ließen,² konnten wir das gewünschte Zwischenprodukt gewinnen.

Nach mehreren Vorversuchen, bei denen Lösungen von verschiedener Konzentration angewendet wurden, stellte folgendes Verfahren sich als das brauchbarste heraus. 2 g Dimethyltriazol werden in 6 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird durch Einstellen in Eis-Kochsalz auf -5° abgekühlt und mit einer Lösung von 2 g Kaliumcyanat in 4 cm³ Wasser vermischt. Die wieder auf -5° abgekühlte klare Lösung versetzt man nach und nach mit 2 cm³ Eisessig, der vorher mit 1 cm³ Wasser verdünnt und gekühlt worden war, dabei ist zu sorgen, daß die Temperatur der Mischung nicht über -1° steigt.

Es entsteht alsbald eine körnig-krystallinische Fällung, die nach einstündigem Stehen bei zirka -1° sich nicht vermehrt. Man saugt dann die Fällung ab, nimmt den Niederschlag aus der Nutsche heraus und verrührt ihn zum Auswaschen der nicht in Reaktion getretenen Ausgangsstoffe mit 20 cm³ eiskaltem Wasser, saugt nochmals ab. Man wäscht dann mit verdünntem und gekühltem Alkohol, endlich mit Äther. Dann wird der Inhalt der Nutsche auf Filtrierpapier gelegt und in der Kälte an der Luft unter wiederholtem Wechseln der Unterlage rasch getrocknet. Das so gewonnene Produkt riecht schwach nach Mäuseharn. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, blieb das Gewicht des Produkts konstant. Es wog viermal mit gleichen Mengen auf obige Weise dargestellt, der Reihe nach: 2.62 g, 2.54 g, 2.35 g, 2.15 g. Die Ausbeute betrug demnach durchschnittlich 83.70% der in bezug auf das verwendete Dimethyltriazol berechneten Menge an Dimethyltriazolcarbonamid.

Die Elementaranalyse der alsbald nach der Darstellung aber doch bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

1. 2.676 mg Substanz gaben 0.982 cm³ Stickstoff bei 711 mm und 20° nach Pregl.
2. 0.2142 g » » 82.2 cm³ » » 702 » 20°.
3. 6.849 mg » » 10.83 mg Kohlendioxyd und 3.60 mg Wasser.
4. 0.3075 g » » 0.4827 g » » 0.1592 g .

Ber. für C₅H₈ON₄: C 42.83%, H 5.76%, N 40.01%;

gef.: C 43.13, 42.82%; H 5.88, 5.79%; N 40.02, 40.24%.

Die Substanz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Äther fast unlöslich. Mit Wasser von Zimmertemperatur geschüttelt, geht

¹ Liebigs Ann., 364, 137 (1909).

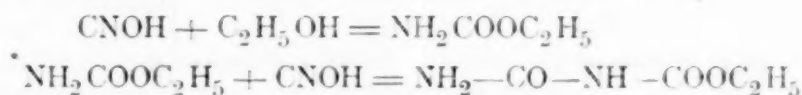
² J. R. Bailey und W. T. Read benutzten die auf ähnliche Weise aus Kaliumcyanat und Eisessig in Freiheit gesetzte Cyansäure. Chem. Zentralbl., 1915, II, p. 1014.

gleichfalls nur wenig in Lösung, diese Lösung reagiert neutral, sie gibt mit Silbernitrat keine Fällung, ist also kein Cyanat, mit Bleiacetat entsteht gleichfalls keine Fällung. Erst nach und nach treten Trübungen ein.

Als bald nach der Darstellung schmilzt das trockene Produkt bei 130° unter Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit. Die geschmolzene Probe wird bei Steigerung der Temperatur trüb und wird dann selbst höher erhitzt, nicht mehr klar. Blieb die Substanz längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt, so tritt bei der Prüfung auf den Schmelzpunkt schon unterhalb 130° ein Zusammensintern aber selbst höher erhitzt, kein vollständiges Schmelzen ein.

Wird das Produkt mit der ungefähr 20fachen Menge Wasser übergossen, so geht es bei Zimmertemperatur selbst nach mehreren Stunden zum größten Teil nicht in Lösung, erwärmt man gelinde, so tritt unter Entwicklung von Kohlendioxyd klare Lösung ein, kocht man endlich am Rückflußkühler mehrere Stunden hindurch, so entweicht Ammoniak und bleibt eine Lösung zurück, die nur mehr fast reines Dimethyltriazol enthält, dessen Menge der nach Abspaltung der Carbonimidgruppe berechneten entspricht.¹

Durch Kochen von Dimethyltriazolcarbonamid (2 g) mit 96prozentigem Äthylalkohol (30 cm^3) unter Rückfluß auf dem Wasserbad wurde nach Ablauf einer Stunde eine fast vollständige Spaltung dieser Verbindung in freies Dimethyltriazol und Carbonimid bewirkt, letzteres wird aber sofort vom Lösungsmittel unter Bildung von Allophansäureäthylester offenbar nach folgendem Reaktionsverlauf



in Anspruch genommen, von dem sich nach dem Erkalten der Lösung 0.47 g, d. i. 48% der berechneten Menge abschieden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und schließlich aus Benzol wurde der Ester so rein erhalten, daß der Schmelzpunkt von 191° erreicht wurde und die Verbindung die richtigen Analysenresultate gab.

3.682 mg Substanz gaben 0.716 cm^3 Stickstoff bei 710 mm und 20° nach Pregl.
 4.664 „ „ „ 6.183 mg Kohlendioxyd und 2.438 mg Wasser (Pregl).
 0.1793 g „ „ 0.2374 g „ „ 0.1008 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$: C 36.34%, H 6.10%, N 21.21%;
 gef.: C 36.17, 36.12%; H 5.85, 6.29%; N 21.27%.

¹ Kohlendioxyd wurde durch die Trübung des in Barytwasser eingeleiteten Gases, Ammoniak durch die alkalische Reaktion der Dämpfe und durch Einleiten der aus dem Kühler abziehenden Dämpfe in Salzsäure mit Platinchlorid als Platinsalmiak nachgewiesen. Durch Extraktion eines aliquoten Teiles des getrockneten Abdampfrückstandes der gekochten Lösung im Extraktionsapparat mit Äther wurden 87% der berechneten Menge an Dimethyltriazol erhalten, das durch den Schmelzpunkt der aus gesättigter ätherischer Lösung abgeschiedenen Krystalle und durch das charakteristische Silbersalz als solches sicher erkannt wurde.

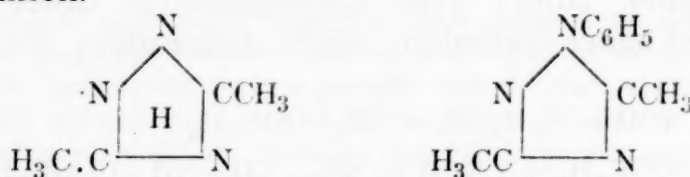
Die von der Abscheidung des Allophansäureesters abgelaufene alkoholische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nach dem Filtrieren wieder zur Trockene gebracht und nun im Vakuum destilliert. Das aus Äther umkrystallisierte Destillat erwies sich durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, der bei 143° lag, als reines Dimethyltriazol.

Versuche, durch die Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Dimethyltriazol ein dem Carbonamid entsprechendes Sulfocarbonamid herzustellen, blieben unter den folgenden Versuchsbedingungen erfolglos und wurden dann nicht mehr fortgesetzt.

Die Lösung von 1 g Dimethyltriazol in 3 cm³ Wasser wurde auf -5° abgekühlt und mit einer unter 0° abgekühlten Lösung von 1 g Rhodankalium in 2 cm³ Wasser, die mit 1 cm³ 80prozentiger Essigsäure versetzt war, zusammengemischt. Es entstand selbst bei längerem Stehenlassen der kaltgehaltenen Mischung keine Fällung.

Eine kalt gesättigte Lösung von Dimethyltriazol wurde mit einer Lösung von Rhodanwasserstoff in Äther zusammengebracht, die nach P. Klason (Journal f. prakt. Chemie, 35, p. 407) aus Rhodanammonium und verdünnter Schwefelsäure durch Schütteln mit Äther hergestellt und auf -6° abgekühlt worden war. Selbst nach längerer Einwirkung schied sich kein in Äther schwer lösliches Produkt ab.

Die Bildung eines Carbonamids aus Isocyansäure und Dimethyltriazol kann nur durch die Bindung des im Dimethyltriazolmolekül zwischen den Stickstoffatomen beweglichen Wasserstoffatoms, wie die unten verzeichnete Konstitutionsformel ersehen läßt, zustande kommen.



Ist, wie im 1-Phenyl-3,3-Dimethyltriazol dieses Wasserstoffatom durch die Phenylgruppe ersetzt, so ist theoretisch die Bildung eines Carbonamids nicht möglich.

Tatsächlich waren unsere Versuche, die analog wie die mit Dimethyltriazol mit Kaliumcyanat und Essigsäure ausgeführt wurden, beim Phenyldimethyltriazol erfolglos. Vermutlich hat sich bei diesen Versuchen ein cyanwasserstoffsäures Salz des Phenyltriazols gebildet, das zu leicht löslich oder zu unbeständig war, um es isolieren zu können. Die Vermutung ist dadurch gerechtfertigt, daß es uns gelang, ein rhodanwasserstoffsäures Phenyldimethyltriazol herzustellen und so gut zu reinigen, daß bei der Analyse die für dieses Salz berechneten Prozentgehalte an den einzelnen Elementen in guter Übereinstimmung erhalten wurden.

Phenyldimethyltriazol (1 g) wurde in 2 cm³ Eisessig, der mit 4 cm³ Wasser verdünnt war, gelöst. In die auf -5° abgekühlte Lösung wurde die gleichfalls auf -5° gebrachte Lösung von 2 g Kaliumcyanat in 4 cm³ Essigsäure von 500/0 eingetragen. Es entstand auch nach längerem Stehen der kalt gehaltenen Mischung keine Fällung.

Überdies wurde 1 g Phenyldimethyltriazol in 5 cm³ Alkohol, der mit 2.5 cm³ Eisessig vermischt war, gelöst und nach dem Abkühlen bis -5° mit einer gleichfalls

abgekühlten Lösung von 1 g Kaliumcyanat in 15 cm³ Alkohol von 500/0 vermischt. Auch unter diesen Bedingungen schied sich keine schwer lösliche Verbindung ab, wie zu erwarten gewesen wäre, wenn sich ein Carbonamid gebildet hätte.

Die Einwirkung von Cyansäure auf Phenyl dimethyl triazol führte also, wie aus theoretischen Gründen vorauszusehen war, nicht zu einem Carbonamid. Vermutlich entstand bei diesen Versuchen ein nach Art der Ammoniumsalze aufzufassendes cyansaures Phenyl dimethyl triazol, das aber, weil es etwa zu leicht löslich oder als Salz einer schwachen Base und schwachen Säure ganz unbeständig ist, nicht isoliert werden konnte.

Für letztere Auffassung spricht der Umstand, daß es nach mehreren vergeblichen Versuchen, bei denen wässrige Lösungen der Komponenten angewendet wurden, endlich beim Vermischen der ätherischen Lösung von Phenyl dimethyl triazol mit einer nach P. Klason hergestellten ätherischen Lösung von Rhodanwasserstoff uns gelungen ist, bei niedriger Temperatur ein krystallisiertes Salz mit einer Ausbeute von 87/0 der berechneten Menge zur Abscheidung zu bringen, das sich aus Weingeist umkrystallisieren ließ. Das so gereinigte Salz ist in Wasser sehr reichlich, in Alkohol weniger leicht, in Äther schwer löslich. Die wässrige Lösung zeigt die Reaktionen der Rhodanwasserstoffsäure. Der Schmelzpunkt des reinen Salzes liegt bei 116 bis 117°.

Zur Gewinnung dieses Salzes wurden 3 g Phenyl dimethyl triazol in 20 cm³ Äther gelöst; anderseits wurden 2·5 g Rhodan ammonium in 5 cm³ Wasser gelöst und mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die alsbald durch Schütteln mit 15 cm³ Äther bereitete ätherische Lösung der Rhodanwasserstoffsäure wurde auf — 10° abgekühlt und in die gleichfalls auf — 10° abgekühlte Phenyl dimethyl triazol lösung eingegossen. Dabei bildete sich sofort eine rötlich gefärbte Fällung, die sich zunächst als ölige Flüssigkeit abschied, im Laufe von 10 Minuten aber krystallisierte. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wurden die Krystalle auf der Saugplatte gesammelt und zur Entfernung der unverbundenen Ausgangsstoffe mit Äther gewaschen, nochmals vom Filter herabgenommen und mit Äther vermischt und neuerdings auf einer frischen Filterscheibe gesammelt und wieder mit Äther gewaschen.

0·2435 g Substanz gaben 0·5060 g Kohlendioxyd und 0·1166 g Wasser.

0·1698 » » » 41 cm³ feuchten Stickstoff bei 707 mm und 29°.

0·1460 » » » 0·1490 g Bariumsulfat (nach Carius).

Ber. für C₁₁H₁₂N₄S: C 56·84/0, H 5·21/0, N 24·13/0, S 13·81/0;

gef.: C 56·69/0, H 5·35/0, N 24·32/0, S 14·02/0.

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung lieferte eine Stütze für die Annahme, daß die Dimethyl triazolsynthese aus Diacetamid und Semicarbazid über ein Triazol carbonamid hin verlaufe. Das Carbonamid ließ sich aus Dimethyl triazol, Kaliumcyanat und Essigsäure herstellen. Es ist wesentlich verschieden von einem cyansauren Salz, da es in Wasser schwer löslich ist und nicht wie ein Cyanat die Eigenschaft hat, mit Silbernitrat oder Bleiacetatlösungen Fällungen zu geben. Das Carbonamid wird schon beim mäßigen Erwärmen mit Wasser in Dimethyl triazol, Kohlendioxyd und Ammoniak, durch

Kochen mit Alkohol in Dimethyltriazol unter Bildung von Allophan-säureester gespalten. Es gibt ferner, wie noch nachträglich hinzugefügt sei, mit Anilin mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, symmetrischen Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 236° .

Diese leichte Abspaltung steht in Übereinstimmung mit den von Th. Posner¹ beobachteten Abspaltungen der CO.NH-Gruppe der von ihm hergestellten Carbonamide des Dimethyl- und Trimethylpyrazols.

Das Cyanat des Phenyldimethyltriazols hat, wie zu erwarten war, da ja eine tertiäre Base vorliegt, nicht die Fähigkeit, in ein Carbonamid, also in einen substituierten Harnstoff, sich umzulagern.

¹ Ber. d. Deutschen Chem. Ges., 34, 3981 (Jg. 1901).

Über Derivate des Phenyltrimethyltriazols

Von

Walter Gabel und Oskar Schmidegg

(V. Mitteilung über Triazole von K. Brunner und Mitarbeitern)

Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck:

Vorstand Prof. Philippi

(Vorgelegt in der Sitzung vom 16. Dezember 1926)

Um Triazole mit symmetrischer Anordnung der Stickstoffatome im Molekül, also 1, 2, 4-Triazole, eingehender als bisher zu studieren, scheint das 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazol ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein. Diese Verbindung ist nämlich mit relativ besserer Ausbeute als andere 1, 2, 4-Triazole nach dem Verfahren von K. Brunner herstellbar und läßt, wegen der Anwesenheit einer Phenylgruppe bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salpetersäure, die Bildung von Substitutionsprodukten erwarten.

Die Darstellung von 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazol, welche K. Brunner in seiner ersten Veröffentlichung¹ empfahl, ließ sich durch das folgende Verfahren vereinfachen und in bezug auf die Ausbeute verbessern.

K. Brunner gab uns nämlich die Anweisung, zur Darstellung folgende Vorschrift zu benutzen. In einem Glaskolben von 200 cm³ Inhalt, der mit einem Kork, durch den ein Glaskugelventil gesteckt wurde, verschließbar ist, werden 10 g Diacetamid, 11 g freies Phenylhydrazin und 132 g zehnpromzentiger Essigsäure auf dem kochenden Wasserbad 8 Stunden hindurch erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit, in der sich das Reaktionsprodukt zum Teil als Öl abgeschieden hat, in eine Schüttelflasche gegossen, mit etwas Äther nachgespült und mit Kalilauge übersättigt. Die alkalische Mischung wird dann dreimal mit Äther ausgeschüttelt.

Die mit dem Scheidetrichter abgeschiedenen ätherischen Lösungen werden in einem Kochkolben gesammelt, der Äther wird abdestilliert und der im Kolben gebliebene Rückstand, welcher nebst Phenyltrimethyltriazol freies Phenylhydrazin und Acetylphenylhydrazin enthält, mit ungefähr 20 cm³ Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.1 zur Spaltung des Acetylphenylhydrazins eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird im selben Glaskolben die saure Lösung mit Lauge übersättigt und so viel Fehling'sche Lösung nach und nach zugesetzt, daß nach viertelstündigem Erwärmen im kochenden Wasserbad die über dem roten Kupferoxydul stehende Flüssigkeit deutlich blau erscheint. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit vom Niederschlag möglichst klar in eine Schüttelflasche abgegossen, der Kupferoxydulfiederschlag aber, der viel Phenyltrimethyltriazol eingeschlossen enthält, durch Zugabe von Ammoniak und andauerndes Durchleiten von Luft gelöst. Diese meist vom suspendierten Phenyltrimethyltriazol getrühte blaue Flüssigkeit wird mit der vorher abgegossenen in der Schüttelflasche vereinigt und nun dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um ihr das Phenyltrimethyltriazol möglichst vollständig zu entziehen. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit entwässertem Kaliumcarbonat getrocknet und nach und nach in einem Fraktionierkolben, der

¹ Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 530, 531.

für die Vakuumdestillation mit Kork, Thermometer und Kapillare vorgerichtet ist, in dem Maße als der Äther nach dem Erwärmen des Kolbens auf einem warmen Wasserbad abdestilliert, vereinigt. Der im Fraktionierkolben gebliebene Rückstand wird dann noch so lange im nun zum Kochen erhitzten Wasserbad erwärmt, bis der Äther fast vollständig vertrieben ist. Hernach wird der Fraktionskolben in ein Ölbad eingesetzt und der Inhalt bei langsam steigender Temperatur unter vermindertem Druck destilliert. Bei 12 mm Druck destilliert bei 140 bis 145° reines Phenyldimethyltriazol über, das zunächst flüssig ist, aber nach kurzer Zeit vollständig erstarrt. Die Menge des so gewonnenen Phenyldimethyltriazols betrug bei Anwendung von 10 g Diacetamid und 11 g Phenylhydrazin durchschnittlich 8.8 g.

1. Einwirkung von Methyl- und Äthyljodid auf 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazol.

Wird Phenyldimethyltriazol mit der vierfachen Gewichtsmenge Methyljodid übergossen, so geht es alsbald in Lösung. Bleibt die Lösung mehrere Tage im Dunklen stehen, so erstarrt sie zu einer gelbbraunen krystallisierten Masse, die nach mehrmaligem Durchmischen und Abwaschen mit Äther aus reinem Jodmethylat des Phenyldimethyltriazols besteht. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, gibt aber nur eine trübe Lösung, die beim Konzentrieren keine Krystalle mehr abscheidet. Auch aus reinen Methylalkohol konnte das Salz nicht umkrystallisiert werden. Zur Analyse wurde daher das unmittelbar erhaltene Produkt verwendet. Das Salz schmolz bei 158 bis 159°.

0.2093 g Substanz gaben 0.1559 g Jodsilber;

0.2073 g » » 0.3217 g Kohlendioxyd und 0.0877 g Wasser;

0.1913 g » » 23.0 cm³ Stickstoff, bei 718 mm und 16°.

Ber. für C₁₁H₁₄N₃J: C 41.90, H 4.48, N 13.34, J 40.290/0;

Gef.: C 42.34, H 4.73, N 13.16, J 40.260/0.

Chlormethylat.

Zur Darstellung des Salzes wurde eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit frisch gefälltem Chlorsilber so lange geschüttelt, bis eine Probe des Filtrats mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure Schwefelkohlenstoff nicht mehr violett färbte. Erst nach fast vollständigem Eindunsten der Lösung schied sich dieses leicht lösliche Salz ab. Es bildete farblose Krystalle.

0.1129 g Substanz gaben 0.0710 g Chlorsilber.

Ber. für C₁₁H₁₄N₃Cl: Cl 15.860/0;

gef.: Cl 15.570/0.

Platinchloriddoppelsalz.

Eine verdünnte Lösung des Chlorhydrats, die etwas freie Salzsäure enthielt, gab mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure erst nach Stehen im Vakuum über Schwefelsäure eine Abscheidung

von braunen Krystallen, die nachträglich im Wasser schwer löslich waren.

0.0066 g des Doppelsalzes gaben 0.0164 g Platin.

Ber. f. $(C_{11}H_{14}N_3Cl)_2PtCl_4$: Pt 24.890%;

gef.: Pt 24.630%.

Quecksilberchloriddoppelsalz.

Wird eine wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Quecksilberchloridlösung versetzt, so fällt ein weißer Niederschlag, der unter dem Mikroskop lange farblose Prismen erkennen läßt. Der gut ausgewaschene Niederschlag gab nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei der Analyse Resultate, die nur annähernd auf ein Doppelsalz der Formel $C_{11}H_{14}N_3Cl \cdot 3 HgCl_2$ hinweisen.

0.2017 g Doppelsalz gaben 0.1329 g Quecksilbersulfid;

0.2068 g » » 0.1367 g »

0.2068 g » » nach der Abscheidung des Quecksilbers 0.1999 g Chlor-silber.

Ber. für $C_{11}H_{14}N_3Cl \cdot 3 HgCl_2$: Hg 57.97, Cl 23.910%;

gef.: Hg 56.80, 56.98, Cl 23.910%.

Phenyltrimethyltriazolmethoxyhydrat.

Zur Gewinnung der freien Base wurde eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit einer zur Umsetzung mehr als hinreichenden Menge frisch gefällten Silberoxyds wiederholt durchgeschüttelt. Die filtrierte Lösung mußte, um sie vor Kohlendioxyd zu schützen, in einem Fraktionierkolben unter vermindertem Druck, wobei durch eine Kapillare von Kohlendioxyd befreite Luft durchgeleitet wurde, konzentriert werden. Nach dem völligen Verdunsten der konzentrierten Lösung im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure blieb eine in feinen Nadeln krystallisierte Substanz zurück, die kräftig alkalisch reagierte und nach längerem Liegen an der Luft infolge der Aufnahme von Kohlensäure mit Salzsäure aufbrauste. Die wässrige Lösung der Base gab mit Pikrinsäure eine aus öligen Tröpfchen bestehende Fällung. Die mit Salzsäure nur wenig übersättigte Lösung der Base wurde durch Ferrozyankalium und auch durch Quecksilberchlorid krystallinisch gefällt. Mit Platinchloridchlorwasserstoff entstand das vorher erwähnte mit Oktaederformen krystallisierte Doppelsalz.

Das Jodäthylat

des 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazols konnte wie das Jodmethylat durch Lösen des freien Phenyltrimethyltriazols in Jodäthyl erhalten werden. Der nach dem Verdunsten des in Überschuß zugesetzten Jodäthyls gebliebene Rückstand zeigte zunächst keine Neigung zur

Krystallisation. Diese konnte erst erreicht werden, als mit einer kleinen Probe, die nach wiederholtem Reiben mit dem Glasstab krystallinisch aussah, geimpft wurde. Die dann erhaltenen gelben Krystalle zeigten nach wiederholtem Abwaschen mit Äther den Schmelzpunkt bei 194° .

0.1964 g Substanz gaben 0.1399 g Jodsilber.

Ber. für $C_{12}H_{16}N_3J$: J 38.570/0;

gef.: J 38.510/0.

Chloräthylat.

Das durch Schütteln der wässerigen Lösung des Jodäthylats mit Chlorsilber erhaltene Chloräthylat krystallisierte nach dem Eindunsten der vorher in der Wärme konzentrierten Lösung im Vakuumexsiccator in farblosen langen Nadeln, die bei 54° schmolzen.

Platinchloriddoppelsalz.

Die wässrige Lösung des Chloräthylats wird durch Platinchlorid sofort krystallisiert gefällt.

0.1027 g Doppelsalz gaben 0.0249 g Platin

Ber. für $(C_{12}H_{16}N_3)_2PtCl_6$: Pt 24.630/0;

gef.: Pt 24.240/0.

Freie Base.

Die aus dem Jodäthylat durch Schütteln mit Silberoxyd gewonnene Lösung der quaternären Base gab erst nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure farblose Krystalle, die an der Luft zerflossen. Ihre Lösung zeigte stark alkalische Reaktion und gab mit Pikrinsäure ebenfalls eine nur ölige Fällung. Die mit möglichst wenig Salzsäure übersättigte Lösung wurde durch Ferrozyankalium, Quecksilberchlorid, Platinchlorid krystallinisch gefällt.

Das Jodäthylat zerfällt beim Erhitzen auf 300° in Jodäthyl und Phenyl dimethyl triazol.

0.4345 g Jodäthylat wurden mit Sand gemengt, in einem Fraktionierkolben, durch den Kohlendioxyd geleitet wurde, auf zirka 300° erhitzt. Die abziehenden Dämpfe wurden wie bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung durch erwärmtes Wasser, in dem sich amorpher Phosphor befand, in alkoholische Silbernitratlösung geleitet. Bei der Zersetzung mit Wasser betrug das Gewicht des Jodsilbers 0.2793 g. Im Destillationsrückstand konnte Phenyl dimethyl triazol durch Extraktion mit Äther aufgefunden werden. Die Menge des Phenyl dimethyl triazols betrug jedoch nur zirka 500/0 der berechneten. An Jodäthyl aber wurden 42.700/0 gefunden, während die Berechnung 47.380/0 erforderte.

2. Einwirkung von Schwefelsäure auf 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazol.

Es war zu erwarten, daß bei geeigneten Bedingungen die Einwirkung von Schwefelsäure ohne Zerstörung des Triazolringes

in der am Stickstoffatom haftenden Phenylgruppe eine Substitution unter Bildung einer Sulfosäure ermögliche.

Anhaltspunkte für diese Annahme finden sich in der chemischen Literatur. So hat Carl Möllenhoff durch die Einwirkung rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydrid auf Phenylmethylpyrazolon Phenylmethylpyrazolon-*p*-sulfosäure¹ und durch Erhitzen von Antipyrin mit rauchender Schwefelsäure auf 130° eine Antipyrinsulfonsäure² erhalten. Joh. Thiele und K. Schleussner konnten Diamidophenylosotriazol mit acht- bis zehnprozentiger rauchender Schwefelsäure in Diamidophenylosotriazolsulfosäure³ überführen.

Es empfahl sich demnach, für die Versuche der Darstellung einer Sulfosäure des Phenyltrimethyltriazols, rauchende Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur einwirken zu lassen. Die verwendete rauchende Schwefelsäure hatte einen Gehalt von 31% Anhydrid. Der Gehalt wurde durch die Wägung einer Probe, die in eine gewogene Kugelkapillare aufgenommen und nach dem Zerschlagen der Kapillare unter Wasser bis zu einem bestimmten Volumen verdünnt war, durch Titration ermittelt.

Nachdem ein Vorversuch, bei dem Phenyltrimethyltriazol in der sechsfachen Gewichtsmenge der rauchenden Schwefelsäure unter Kühlung gelöst wurde und die Mischung nur bei Zimmertemperatur eine halbe Stunde stehen blieb, ergeben hatte, daß fast die ganze Menge des verwendeten Phenyltrimethyltriazols bei der Aufarbeitung des Versuches zurückerhalten wurde, so wurde dann unter Erwärmung mit gutem Ergebnis, wie folgt, verfahren.

5 g Phenyltrimethyltriazol wurden in 30 g rauchender Schwefelsäure von 31% Anhydrid unter Kühlung nach und nach eingetragen. Die Lösung blieb dann eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbad stehen.

Nach nochmals halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch auf Eis gegossen und vorsichtig mit Wasser verdünnt, dann zur Abscheidung der Schwefelsäure mit gut aufgeschlämmten Bariumcarbonat abgesättigt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wog 7.2 g. Die theoretische Berechnung hätte bei der Annahme, daß sich das Barytsalz einer Monosulfosäure gebildet habe, 9.2 g erfordert. Das so erhaltene Barytsalz war noch durch unangegriffenes Phenyltrimethyltriazol verunreinigt. Um es davon zu befreien, wurde es nochmals aufgelöst, die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die hernach beim Einengen der wässerigen Lösung erhaltene Krystallmasse wurde nochmals umkrystallisiert und an der Luft getrocknet. Das Salz war rein weiß und zeigte unter dem Mikroskop strahlige Krystallaggregate. Krystallwasser war nicht nachweisbar, es verlor nämlich weder beim Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen auf 150° an Gewicht.

0.1253 g	Barytsalz	gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.0455 g Baryumsulfat;
0.2102 g	»	» nach Carius 0.1501 g Baryumsulfat.
0.2146 g	»	» 0.2938 g Kohlendioxyd und 0.0639 g Wasser.
0.1796 g	»	» 20.8 cm ³ Stickstoff, bei 760 mm und 18°.

¹ Ber. d. D. chem. Gesellschaft, XXV. (1892), p. 1941.

² Ibid., p. 1951.

³ Liebigs Ann., 295 (1897), p. 142.

Ber. für $(C_{10}H_{10}N_3SO_3)_2Ba$: C 37·40, H 3·14, N 13·10, S 10·00, Ba 21·41;
 gef.: C 37·35, H 3·33, N 13·32, S 9·81, Ba 21·37.

Wie vorstehende Resultate der Analyse ergaben, lag das Baryumsalz der 1-Phenyl-3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazolmonosulfosäure vor. Es ist in Wasser, besonders in heißem sehr leicht löslich. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion, mit Bleiacetat keine Fällung, nur mit basischem Bleiacetat entsteht eine leichte Trübung, die auf Zusatz von Essigsäure sofort wieder verschwindet.

Kupfersalz.

Es wurde durch Wechselzersetzung aus dem Baryumsalz mit Kupfersulfat hergestellt. Die heiß gesättigte Lösung schied hellblaue, undurchsichtige Krystalle ab, die beim Erhitzen auf 110° ihre Farbe in violettblau ändern und dabei 11% an Gewicht verlieren. Es entspricht dies einem Krystallwassergehalt von 4 at (berechnet 11·2%).

0·0981 g wasserfreies Salz gaben 0·0139 g Kupferoxyd.

Ber. für $(C_{10}H_{10}N_3SO_3)_2Cu$: Cu 11·19%;
 gef.: Cu 11·32%.

Kaliumsalz.

Es wurde aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat hergestellt. Die nach dem Konzentrieren des Filtrats erhaltene Krystallmasse wurde nochmals umkrystallisiert. Die lufttrockenen Krystalle enthielten 2 Moleküle Krystallwasser (berechnet 11·0%, gefunden 10·9%).

0·2655 g lufttrockenes Salz gaben 0·0703 g Kaliumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_3SO_3K + 2H_2O$: K 11·95%;
 gef.: K 11·88%.

Natriumsalz.

Es wurde wie das Kaliumsalz aus dem Baryumsalz dargestellt, bildete glänzende Blättchen, die lufttrocken 1 Molekül Wasser enthielten (berechnet 6·14%, gefunden 6·44%).

0·2367 g lufttrockenes Salz gaben 0·0595 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_3SO_3Na + H_2O$: Na 7·85%;
 gef.: Na 8·14%.

1-Phenyl-3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazolsulfosäure. $C_{10}H_{11}O_3N_3S$.

Zur Darstellung der freien Sulfosäure wurde die Lösung des Baryumsalzes solange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis ein weiterer Tropfen keinen Niederschlag mehr herbeiführte. Nach

dem Abfiltrieren des in der Wärme abgeschiedenen Baryumsulfats und Eindampfen des Filtrats schied sich die freie Säure in Form durchsichtiger, strahlenförmig angeordneter Krystalle von monoklinem Habitus ab. Hygroskopisch sind sie nicht. Sie enthalten noch 1 Molekül Krystallwasser, das bei 120° entweicht (berechnet für 1 H_2O : 6.15% , gefunden: 6.70%).

Bei 120° färbt sich die Säure schon stark gelb, höher erhitzt, tritt Verkohlung ein.

0.2010 g wasserfreie Säure gaben nach Carius 0.1886 g BaSO_4 .

0.1325 g » » » 20.9 cm^3 Stickstoff bei 715 mm und 20° .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$: N 16.60 , S 12.70% ;

gef.: • N 16.89 , S 12.89% .

Über die Darstellung und Eigenschaften eines Nitroprodukts dieser Sulfosäure wird in der folgenden Abhandlung »Über die Nitrierung von Phenyl- und Naphtyltriazolen« von Franz Hernler und Fritz Matthes berichtet.

Organische Säuren und Basen in nichtwässerigen Lösungen

III. Mitteilung

Aliphatische Dicarbon- und aromatische Säuren

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Mara Eckmann, Viktor Meyer und Matthias Muchitsch

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1926)

Die vorausgegangenen Mitteilungen¹ behandeln Systeme einiger aliphatischer Monocarbonsäuren und der Bernsteinsäure mit Ammoniak, mehreren Alkyl- und Arylaminen und Harnstoff in absolut alkoholischer Lösung. Aus dem Auftreten unsteter Richtungsänderungen oder eines Maximums in der Leitfähigkeitskurve der verschiedenen Säure-Amin-Lösungen wurde auf die Existenz von Verbindungen geschlossen, die die Komponenten in dem durch die ausgezeichneten Punkte gegebenen Mengenverhältnis enthalten. Wiederholt konnte auf die thermoanalytischen Untersuchungen von R. Kremann, G. Weber und K. Zechner² Bezug genommen werden. Dort aufgedeckte Verbindungen wurden häufig auch in alkoholischer Lösung nachgewiesen, in anderen Fällen konnte auf gewisse Gesetzmäßigkeiten zwischen den Verbindungsverhältnissen der Stoffe in der Schmelze und in der Lösung hingewiesen werden.

Das bis jetzt gewonnene Material läßt die Abhängigkeit der Verbindungsbildung vor allem von der Stärke der angewandten Amine erkennen. In erster Linie ist hierfür ihre Dissoziations-tendenz (bei mehrwertigen nach der ersten Stufe) maßgebend und bei den untersuchten Basen weniger von der Zahl der Aminogruppen im Molekül abhängig. Mehrbasische Säuren bilden nur dann die ihnen zustehenden Verbindungen, wenn das mit ihnen in alkoholischer Lösung zusammengebrachte Amin einigermaßen stärkeren Charakter besitzt, wie dies bei allen aliphatischen Aminen der Fall ist. Die aromatischen sind durch die Einführung des Phenylrestes geschwächt und reagieren im allgemeinen nicht mehr mit der zweiten Carboxylgruppe der Dicarbonsäuren. Auch die Aminogruppen derselben mehrwertigen Base verlieren bei der Kombination mit verschiedenen einbasischen Säuren mit der Abnahme

¹ Monatshefte f. Chemie, 47, p. 119, 1926 und 48 (1927).

² » » » 46, p. 193, 1925.

der Säurestärke ihre Neigung, mehr als ein Säuremolekül zu binden, wie der Vergleich der Systeme Ameisensäure—Äthylendiamin und Buttersäure—Äthylendiamin ergibt. Ob aber außer den Dissoziationskonstanten der Komponenten auch deren Konstitution auf das Verbindungsverhältnis von wesentlichem Einfluß ist, war bis jetzt noch nicht klar zu erkennen. Aus diesem Grunde sollen im folgenden besonders Säuren zur Anwendung kommen, die (in wässriger Lösung) im gleichen Maße dissoziieren, sich aber bedeutend in ihrem Aufbau unterscheiden. Von diesem Gesichtspunkt aus sind mit der Bernsteinsäure nach der ersten Stufe die Benzoesäure, mit der Malonsäure nach den entsprechenden Stufen die Phthalsäure vergleichbar, da ihre Dissoziationskonstanten von derselben Größenordnung sind.

Die vorliegende Arbeit dehnt also die in Angriff genommenen Untersuchungen auf Systeme mit Oxal- und Malonsäure, Benzoe-, Salizyl- und Phthalsäure mit denselben aliphatischen und aromatischen Aminen in absolutem Äthylalkohol aus.

Es zeigte sich, daß die erhaltenen Leitfähigkeitskurven sich in ganz bestimmte Typen unterteilen lassen. Um später Raum zu sparen und bei der Besprechung der einzelnen Systeme, statt stets aufs neue ähnliche Kurvenbilder wiederzugeben, auf die Typen hinweisen zu können, seien diese hier angeführt.

Typus I (Fig. 1) ist bei sonst stetem Verlauf der Leitfähigkeitskurven durch das Auftreten eines einfachen Maximums gekennzeichnet, in welchem sich die beiden Kurvenäste entweder schneiden oder kontinuierlich ineinander übergehen. Der erste Fall (Ia) tritt ein, wenn die entstandene Verbindung keiner oder nur einer geringen Solvolyse unterworfen ist; es nähert sich alsdann der Verlauf der Kurven der Geraden. Der stete Übergang der beiden Kurvenäste ineinander wird durch Solvolyse verursacht, die unter Umständen zu einer in den untersuchten Systemen meist geringfügigen Verschiebung der Lage des Maximums führen kann. Die Lage des Maximums gibt das Verbindungsverhältnis der beiden Komponenten miteinander an.

Zu diesem Typus sollen nur Kurven von Systemen gezählt werden, deren Komponenten in Lösung verschwindend geringe Leitfähigkeiten gegenüber jener der gebildeten Verbindung aufweisen und mithin außer Betracht gelassen werden können. Kommt ihren Lösungen aber selbst schon eine nennenswerte Leitfähigkeit zu, so ist diese bei der Beurteilung des Verbindungsverhältnisses in Rechnung zu setzen, und zwar ganz besonders dann, wenn die angewandte Säure und das Amin in Lösung verschieden stark leiten. Unter diesen Umständen zeigt die Lage des auftretenden Maximums oftmals nicht mehr das Verhältnis an, in welchem die Komponenten zusammentreten. Dies erscheint dagegen (angenähert) durch die Lage des maximalen Wertes von $\Delta = \alpha - (\alpha_S + \alpha_B - \alpha_A)$ gegeben, wenn

κ die gemessene Leitfähigkeit des Systems Säure + Amin,
 κ_S » » » » der Säure,
 κ_B » » » » Base stets ohne Abzug von
 κ_A der gemessenen Leitfähigkeit des Alkohols bedeutet.

Diesem Typus II (Fig. 2) gehören Systeme von Säuren und Aminen mit sehr schwach ausgeprägtem Charakter der einen Komponente an. Starke Solvolyse führt zu einer vollkommenen Ab-
 rundung der ein Maximum aufweisenden κ -Kurve (IIa). Die Ver-
 flachung der Kurve kann zum Verschwinden des Maximums führen,
 so daß nur die regelmäßige Änderung von Δ , das in einem be-
 stimmten Gebiet einen Höchstwert erreicht, einen Schluß auf Ver-
 bindungsbildung zuläßt (IIb).

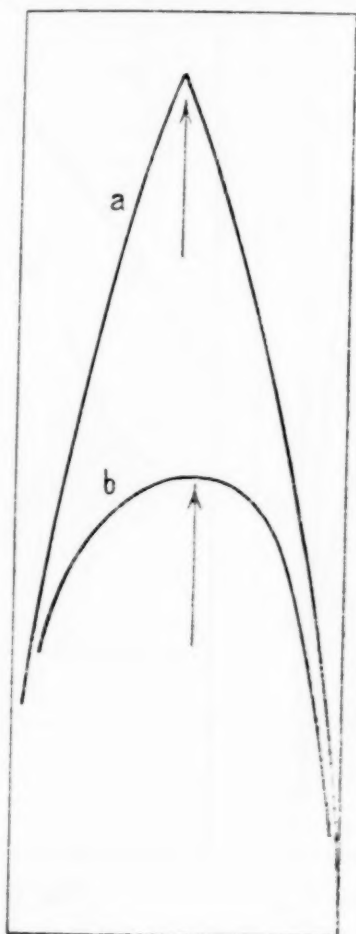


Fig. 1.

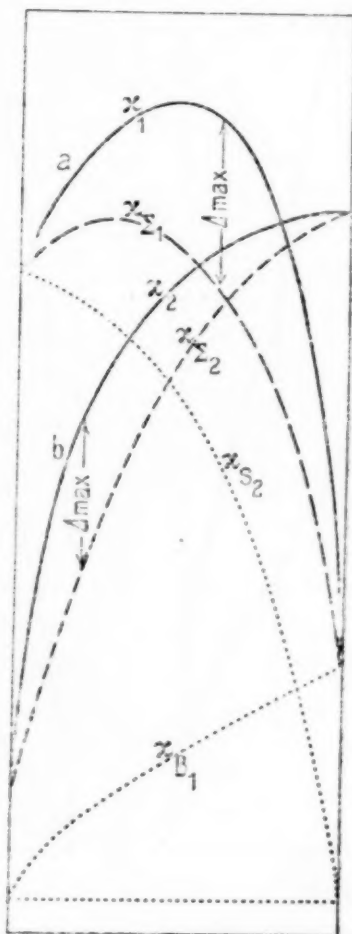


Fig. 2.1

Typus III (Fig. 3) kennzeichnet das Auftreten von zwei Ver-
 bindungen salzartigen Charakters, deren Existenz durch ein Maximum
 und den unsteten Verlauf des einen Kurvenastes angezeigt wird.
 Die Unstetigkeit äußert sich gewöhnlich in einem scharfen Knick
 desjenigen Kurvenastes nach unten, der die Leitfähigkeit eines
 Systems zweier Stoffe darstellt, von denen der eine durch das Amin
 oder die Säure, worin der Ast endet, der andere durch eine salz-
 artige Verbindung der beiden, die in ihrer Zusammensetzung durch
 die Lage des Maximums bestimmt wird, gegeben erscheint. Bei
 minder ausgeprägtem Charakter der Komponenten kann diese

$$^1 \kappa_{\Sigma} = \kappa_S + \kappa_B - \kappa_A.$$

Unstetigkeit mehr und mehr zum Verschwinden kommen (IIIb), womit Typus III in Typus I übergeht.

Typus IV (Fig. 4) läßt gleichfalls auf die Anwesenheit von zwei Verbindungen schließen. Er tritt meist bei Systemen mit Komponenten schwach ausgeprägten Charakters und größerem Molekularvolumen auf. Die Existenz der angezeigten Verbindungen ist im allgemeinen nicht wie bei den vorausgegangenen Typen durch die Wertigkeit der Säuren und Amine bestimmt, so daß in Anbetracht dieser Umstände auf die Bildung von Molekular- oder Additionsverbindungen geschlossen wurde. Diese sind in ihrer Zusammen-

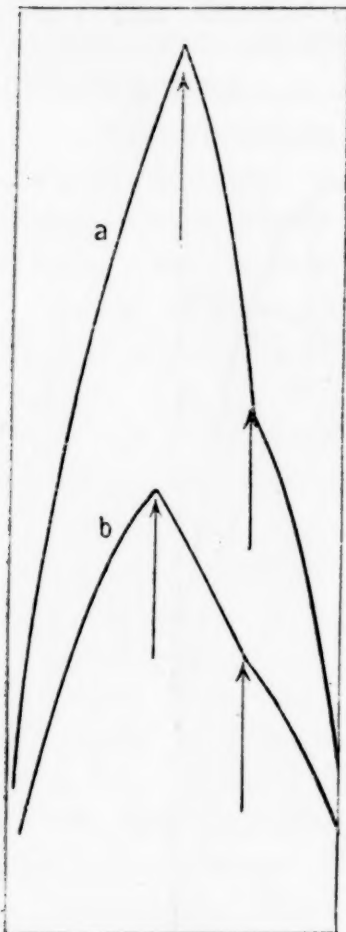


Fig. 3.

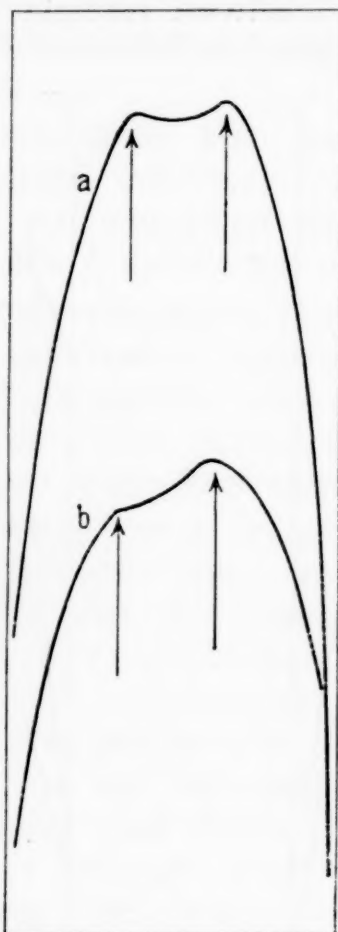


Fig. 4.

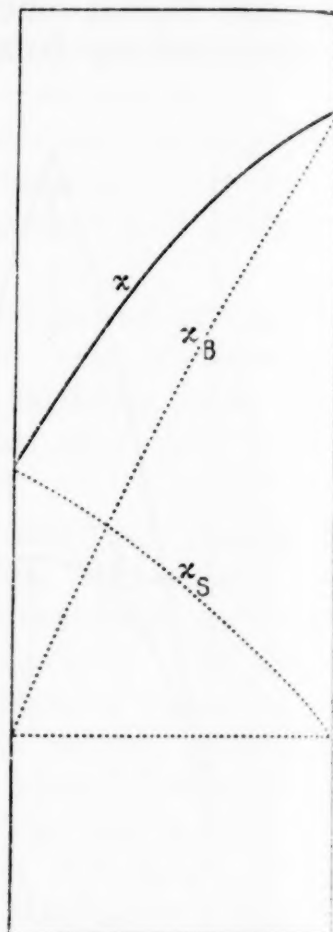


Fig. 5.

setzung durch Unstetigkeiten der Kurve gegeben, die häufig zur Bildung zweier flacher Maxima führen (IVa und IVb).

Typus V (Fig. 5) ist den Systemen eigen, deren Komponenten in alkoholischer Lösung in keine konduktometrisch nachweisbare Verbindungsbildung eingehen. Die κ -Werte sind rein additiv aus den $(\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ -Werten zu errechnen, Δ wird sehr nahe gleich Null.

Im folgenden bedeuten wieder die angegebenen Prozentzahlen Molprozent; in den angeführten Verbindungsverhältnissen bezieht sich der Zähler stets auf die Molzahl der sauren, der Nenner auf jene der basischen Komponente. Die Leitfähigkeiten sind in reziproken Ohm angegeben.

Die Eigenleitfähigkeit des Alkohols beträgt durchgehends 1.8 bis $2.4 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1}$. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 25° ausgeführt. Die Lösungen wurden durch direkte Einwägen

(b), wo.

heit von
mit Kom-
lekular-
ist im
urch die
betracht
ditions-
ammen-

der reinen Substanzen hergestellt und womöglich zur Kontrolle des Reinheitsgrades der verwendeten Chemikalien durch Titration nachgeprüft. Die ammoniakalischen Lösungen wurden durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas (aus NH_4Cl und CaO), das in Trockentürmen und in mit Kältemischungen gekühlten Kondensationsrohren entsprechend gereinigt wurde, hergestellt.

Systeme mit Oxalsäure.

Obwohl Oxalsäure eine relativ starke Säure vorstellt, weisen die alkoholischen Lösungen ihrer Salze bedeutend höhere Leitfähig-

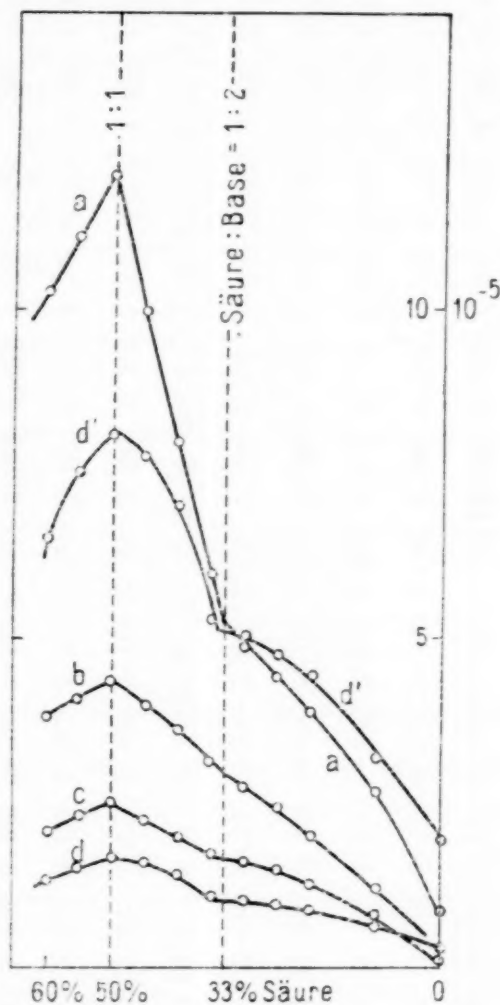


Fig. 6. Oxalsäure.

a mit Diäthylamin 0·0095 m., *b* mit Trimethylamin 0·0022 m.,
c mit Benzylamin 0·0099 m., *d* mit Ammoniak 0·00095 m.,
d' = *d* in fünffacher Überhöhung.

keiten als die Lösung der Säure selbst auf, so daß die Messungen nach dem oben angeführten Prinzip ausgeführt werden konnten. Wie bei der Ameisensäure wurde einer etwaigen Veresterung durch Ausführung von Einzel- an Stelle von Serienversuchen entgegengewirkt. Als starke Säure sind ihre Salze mit stärkeren Basen in Alkohol sehr wenig löslich, so daß die Versuche mit Ammoniak und den Alkylaminen in weitgehender Verdünnung ausgeführt und von anderen überhaupt Abstand genommen werden mußten. So traten beim Vermischen von 0·00015 molaren Lösungen der Säure

Tabelle 1.

Oxalsäure mit Aminen. Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure																Typ.	Verbindungen
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	10	0		
Ammoniak.....	9·5·10 ⁻⁴	z. 10 ⁶ :1·37	3·90	7·12	9·85	11·72	13·13	15·08	16·20	15·75	14·08	10·68	10·00	9·62	9·02	6·15	2·04	III	1:1 1:2
Diäthylamin.....	0·0095	z. 10 ⁵ :0·35	3·82	6·25	8·60	9·55	10·30	11·08	12·06	9·95	7·99	6·03	4·94	4·41	3·85	2·64	0·87	III	1:1 1:2
Trimethylamin....	0·0022	z. 10 ⁵ :0·21	1·33	2·36	3·17	3·54	3·83	4·13	4·36	4·00	3·60	3·18	2·79	2·40	1·99	1·15	0·05	I	1:1
Anilin.....	0·0012	z. 10 ⁶ :1·27	3·16	4·13	4·85	5·14	5·24	5·27	5·23	5·15	5·01	4·95	4·69	4·38	4·01	2·77	0·06	I	1:1
Monomethylanilin.	0·02	z. 10 ⁵ :0·50	2·11	3·35	3·84	4·08	4·18	4·24	4·29	4·23	4·17	4·99	3·78	3·55	3·23	2·01	0·05	I	1:1
Dimethylanilin....	0·02	z. 10 ⁵ :0·53	1·62	2·03	2·34	2·49	2·63	2·69	2·76	2·65	2·54	2·45	2·32	2·19	2·02	1·61	0·05	I	1:1
p-Toluidin	0·04	z. 10 ⁵ :0·73	8·88	14·9	18·6	19·8	20·9	21·3	21·5	21·2	20·6	19·7	18·6	17·4	15·1	12·5	0·06	I	1:1
Benzylamin	0·0099	z. 10 ⁵ :0·14	0·66	1·37	1·72	1·93	2·10	2·31	2·50	2·20	1·97	1·72	1·60	1·47	1·26	0·75	0·16	III	1:1 1:2
α-Naphthylamin...	0·02	z. 10 ⁵ :0·53	2·97	4·01	4·65	4·80	4·94	5·03	5·07	5·04	4·80	4·63	4·40	4·20	3·75	2·73	0·12	I	1:1
β-	0·02	z. 10 ⁵ :0·53	3·98	5·85	6·97	7·36	7·55	7·70	7·80	7·68	7·60	7·48	7·36	6·93	6·50	4·58	0·10	I	1:1
o-Phenylendiamin.	0·0031	z. 10 ⁵ :0·25	1·06	1·61	2·00	2·20	2·30	2·36	2·40	2·38	2·34	2·28	2·13	1·96	1·74	1·09	0·07	I	1:1
m-	0·0034	z. 10 ⁵ :0·25	1·36	2·21	2·80	3·06	3·24	3·35	3·40	3·28	3·21	3·02	2·82	2·59	2·19	1·30	0·04	I	1:1
p-	0·0008	z. 10 ⁶ :1·04	4·41	7·75	10·45	11·62	12·78	13·27	13·43	12·99	11·96	10·90	9·45	8·19	6·80	3·81	0·43	I	1:1

Tabelle II.
Oxalsäure—Diphenylamin.
Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·1 Mol.					Typus V.
Molprozent Säure	$z \cdot 10^6$	$z_S \cdot 10^6$	$z_B \cdot 10^6$	z_Y	Δ
100	13·54	13·54	0·23	13·54	0·00
90	12·28	12·00	0·45	12·22	0·06
80	11·37	10·90	0·65	11·32	0·05
70	10·40	9·72	0·81	10·30	0·10
65	10·25	—	—	—	—
60	9·68	8·85	0·95	9·57	0·11
55	9·28	—	—	—	—
50	8·86	8·01	1·00	8·78	0·08
45	8·00	—	—	—	—
40	7·98	7·12	1·09	7·98	0·00
35	7·60	—	—	—	—
30	6·98	6·02	1·09	6·88	0·10
25	6·40	—	—	—	—
20	5·88	4·92	1·14	5·83	0·05
10	4·48	3·52	1·22	4·51	— 0·03
0	1·29	0·23	1·29	1·29	0·00

$$z_Y = z_S + z_B - z_A$$

Tabelle III.
Oxalsäure—Harnstoff.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·05 Mol.					Typus II.
Molprozent Säure	$z \cdot 10^6$	$z_S \cdot 10^6$	$z_B \cdot 10^6$	z_Y	Δ Vbdg.
100	8·17	8·17	0·21	8·17	0·00
90	10·67	7·69	0·50	7·98	2·69
80	12·14	7·31	0·59	7·69	4·46
70	13·41	6·95	—	—	—
65	13·72	6·60	0·74	7·13	6·59
60	13·84	6·02	0·77	6·58	7·27
55	13·91	—	—	—	—
50	14·03	5·47	0·81	6·07	7·96
45	13·90	—	0·86	—	—
40	13·82	4·92	0·90	5·61	8·21
35	13·92	4·56	0·91	5·26	8·26
30	12·89	4·19	0·91	4·89	8·00
25	12·10	3·87	0·96	4·62	7·48
20	11·59	3·52	0·99	4·30	6·29
10	6·13	2·58	1·04	3·41	3·72
0	1·22	0·21	1·22	1·22	0·00

1:2

und des Äthylendiamins oder im System Oxalsäure—Ammoniak beim Zusammenbringen der weniger als 0.002 molaren Lösungen alsbald dichte Fällungen auf. *p*-Toluidin-Oxalsäure wurde in übersättigter Lösung (0.04 molar) untersucht; etwa eine halbe Stunde nach den Messungen begann aus den Lösungen zwischen 60 und 40% Säure ein krystalliner Niederschlag auszufallen.

Die Tabelle I zeigt, daß Oxalsäure mit Ammoniak und Alkylaminen äquimolare Verbindungen (1:1) und solche, die dem Normaltyp ihrer Salze entsprechen (1:2), liefert. Maxima und Unstetigkeiten sind scharf ausgeprägt und liegen genau an den errechneten Stellen (Fig. 6). Benzylamin als aliphatisches phenyliertes Amin schließt sich in seinem Verhalten daran an und bildet nach Typus III gleichfalls zwei Verbindungen: 1:1 und 1:2.

Hingegen reiht sich das tertiäre Trimethylamin in seinem Verhalten Säuren gegenüber nicht unter die untersuchten aliphatischen Amine. Die Verbindung 1:2 kommt im Verlauf der Leitfähigkeitskurve nicht nachweisbar zum Ausdruck (Fig. 6). Der entsprechende Kurvenast verläuft fast vollständig stetig, so daß von einer unsteten Richtungsänderung in dem in Betracht kommenden Gebiet nicht die Rede sein kann. Im System Oxalsäure—Trimethylamin läßt sich daher mit Sicherheit nur die äquimolare Verbindung nachweisen.

Die Arylamine geben mit Oxalsäure durchgehends Kurven vom Typus I. Es ist also nur die äquimolare Verbindung in Lösung nachweisbar. Die Maxima sind gleichfalls noch gut ausgeprägt und weisen die von der Solvolyse herrührende Abflachung nur in geringem Maße auf. Sie zeigen hie und da die Neigung, sich etwas ins säurereichere Gebiet zu verschieben.

Diphenylamin (Tabelle II) verbindet sich in alkoholischer Lösung der angegebenen Konzentration nicht mit Oxalsäure (Typus V). $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$ erreicht keine Werte, aus denen auf Verbindungsbildung geschlossen werden kann. Die Differenz Δ ist in allen Fällen geringfügig, d. h. Diphenylaminzusatz ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Dissoziation und mithin auch auf die Leitfähigkeit der alkoholischen Oxalsäurelösung.

Die Leitfähigkeitskurve des Systems Oxalsäure—Harnstoff (Tabelle III) stellt sich nach Typus II dar und durchläuft bei 50% Säure ein Maximum, dessen Lage nicht auf das Verbindungsverhältnis schließen läßt. Dieses ist vielmehr durch die Lage des Höchstwertes von $\Delta = \kappa - (\kappa_S + \kappa_B - \kappa_A)$, d. h. jenes Punktes gegeben, in welchem die Leitfähigkeit des Systems sich additiv am meisten von den Leitfähigkeiten seiner Komponenten unterscheidet. Der Maximalwert von Δ liegt bei etwa 35% Säure, was dem Verbindungsverhältnis von 1:2 sehr nahe kommt. Demnach besteht in alkoholischer Lösung die Verbindung 1-Oxalsäure-2-Harnstoff, und es unterscheidet sich Harnstoff auch hier nicht in seinem Verhalten von dem anderen Säuren gegenüber. Es ist nur eine Aminogruppe

aktiv, beziehungsweise es wirken beide vereint durch ein gemeinsames Affinitätsfeld wie ein einwertiges Amin.

Systeme mit Malonsäure.

Malonsäure ist in Lösung bedeutend weniger dissoziiert¹ als die Oxalsäure, so daß nicht bloß Analogien mit den anderen Dicarbonsäuren, sondern auch einige Abweichungen in ihrem Verhalten zu erwarten sind. Im Einklang mit dem schwächer sauren Charakter sind auch ihre Salze mit Alkylaminen in Alkohol etwas

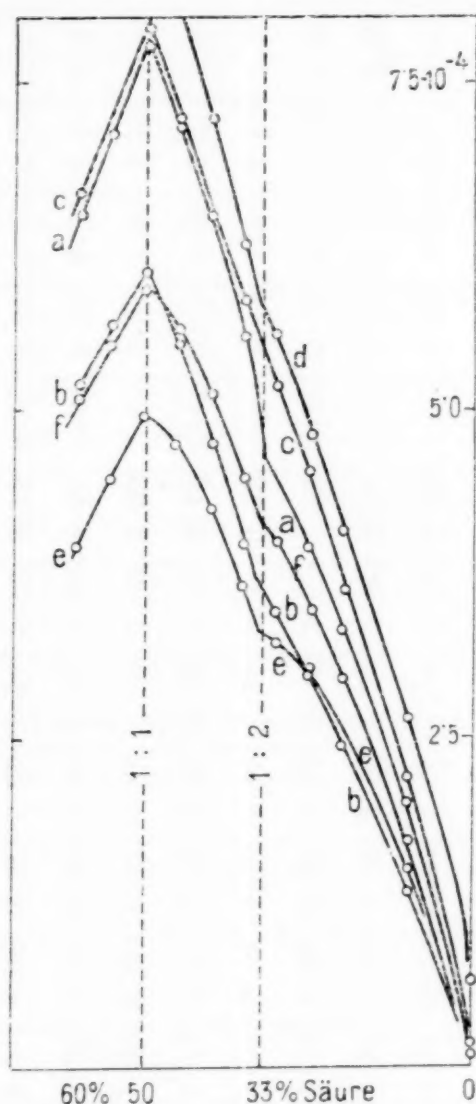


Fig. 7. Malonsäure.

a mit Ammoniak 0.057 m.; *b* mit Diäthylamin 0.04 m.;
c mit Trimethylamin 0.049 m.; *d* mit Benzylamin
 0.056 m., um $0.5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ überhöht.

Phthalsäure.

e mit Ammoniak 0.018 m.; *f* mit Diäthylamin 0.03 m.

löslicher als jene der Oxalsäure, so daß vor allem auch Äthylen-
 diamin mit dieser Säure gemessen werden konnte. Immerhin ist
 die Löslichkeit der salzartigen Verbindungen eine geringe, so daß

¹ Chandler, Journ. Amer. Soc., 30, 694, 1908, $K_2 = 2.1 \cdot 10^{-6}$;
 Walden: $K_1 = 1.63 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle IV.
Malonsäure mit Aminen. Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure																	Typ.	Verbindungen
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	10	0			
Ammoniak	0·057	z. 104:0·06	2·53	3·83	5·29	5·88	6·48	7·08	7·80	7·21	6·50	5·56	4·45	3·98	3·31	2·08	0·09	III	1:1 1:2	
Diäthylamin	0·040	z. 104:0·05	1·99	3·35	4·56	4·74	5·20	5·66	6·11	5·52	4·72	3·98	3·47	2·98	2·43	1·30	0·10	III	1:1 1:2	
Trimethylamin	0·049	z. 104:0·05	2·42	4·14	5·47	5·99	6·66	7·14	7·90	7·22	6·51	5·85	5·19	4·54	3·60	2·21	0·07	I	1:1	
Äthylendiamin	0·0037	z. 105:0·14	1·97	3·93	5·37	6·29	6·50	6·86	7·51	7·18	6·95	6·51	5·79	4·50	4·12	2·88	1·45	III	2:11:11:3	
Anilin	0·094	z. 104:0·10	1·23	1·74	2·01	2·08	2·17	2·21	2·24	2·22	2·18	2·10	2·03	1·86	1·70	1·22	0·01	I	1:1	
Monomethylanilin	0·05	z. 105:0·53	3·01	4·08	4·86	5·12	5·26	5·37	5·39	5·33	5·15	4·91	4·66	4·35	3·95	3·01	0·08	I	1:1	
Dimethylanilin	0·05	z. 105:0·55	1·72	2·55	2·92	2·98	3·08	3·18	3·19	3·15	3·05	3·06	2·77	2·62	2·49	1·88	0·07	I	1:1	
p-Toluidin	0·05	z. 104:0·05	1·06	1·60	1·87	1·94	1·99	2·02	2·03	2·01	1·97	1·92	1·82	1·68	1·54	1·02	0·05	I	1:1	
Benzylamin	0·056	z. 104:0·06	2·36	4·20	5·59	6·35	7·10	7·69	8·41	7·54	6·72	5·77	5·11	4·31	3·57	2·19	0·15	III	1:1 1:2	
α-Naphthylamin	0·05	z. 105:0·56	3·51	4·69	5·37	5·59	5·68	5·72	5·75	5·72	5·57	5·42	5·20	4·95	4·51	2·99	0·19	I	1:1	
β- » 	0·05	z. 105:0·55	4·39	6·05	6·87	7·18	7·43	7·59	7·69	7·58	7·42	7·19	6·97	6·43	5·76	3·85	0·09	I	1:1	
o-Phenylendiamin	0·05	z. 105:0·54	1·18	1·74	2·01	2·18	2·26	2·31	2·33	2·30	2·24	2·16	2·03	1·88	1·71	1·13	0·09	I	1:1	
m- » 	0·05	z. 105:0·55	1·44	2·29	2·76	2·91	3·02	3·09	3·13	3·09	3·00	2·92	2·72	2·44	2·20	1·39	0·38	I	1:1	
p- » 	0·05	z. 105:0·55	1·80	3·09	4·25	4·76	5·06	5·26	5·40	5·26	5·07	4·75	4·33	3·77	3·15	1·79	0·01	I	1:1	

Konz
Molpr

Konz
Molpro

1

Tabelle V.
Malonsäure—Diphenylamin.
Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·1 Mol.					Typus V.
Molprozent Säure	$z \cdot 10^6$	$z_S \cdot 10^6$	$z_B \cdot 10^6$	z_Σ	Δ
100	11·09	11·09	0·21	11·09	0·00
90	9·34	8·90	0·45	9·34	0·00
80	8·37	7·75	0·75	8·29	0·08
70	7·49	6·81	0·81	7·41	0·08
65	7·15	6·49	—	—	—
60	6·82	6·20	0·95	6·94	—0·12
55	6·51	—	—	—	—
50	6·20	5·56	1·00	6·35	—0·15
45	5·92	—	—	—	—
40	5·79	5·00	1·00	5·79	—0·09
35	5·37	—	—	—	—
30	5·10	4·28	1·04	5·11	—0·01
25	4·52	—	—	—	—
20	4·31	3·41	1·14	4·34	—0·03
10	3·40	2·46	1·25	3·50	—0·10
5	—	2·14	—	—	—
0	1·30	0·21	1·30	1·30	0·00

$$z_\Sigma = z_S + z_B - z_A$$

Tabelle VI.
Malonsäure—Harnstoff.
Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·05 Mol.					Typus II.
Molprozent Säure	$z \cdot 10^6$	$z_S \cdot 10^6$	$z_B \cdot 10^6$	$z_\Sigma \cdot 10^6$	Δ
100	5·54	5·54	0·21	5·54	0·00
90	7·20	5·39	0·56	5·74	1·46
80	7·75	5·00	0·64	5·43	2·32
70	8·06	4·63	0·79	5·21	2·85
65	8·19	—	—	—	—
60	8·26	4·27	0·80	4·86	3·40
55	8·34	—	—	—	—
50	8·30	4·06	0·83	4·68	3·62
45	8·26	—	—	—	—
40	8·04	3·61	0·90	4·30	3·74
35	7·92	3·48	0·90	4·17	3·74
30	7·64	3·26	0·91	3·96	3·68
25	7·20	—	—	—	—
20	6·72	2·46	0·99	3·24	3·48
10	4·80	2·14	1·10	3·03	1·77
5	—	1·53	—	—	—
0	1·22	0·21	1·22	1·22	0·00

1:1

nur verdünnte alkoholische Lösungen Verwendung finden konnten. So scheidet sich z. B. bei der Vereinigung von 0·008 molaren Lösungen der Säure mit solchen von Äthylendiamin bereits im Mischungsverhältnis 60:40 sofort ein schwerer Niederschlag aus.

Interessant erscheint die Malonsäure auch, da ihr, wie erwähnt, ungefähr die Dissoziationskonstanten der gänzlich anders konstruierten Phthalsäure zukommen.

Malonsäure liefert mit Ammoniak, mit Diäthylamin und mit Benzylamin zwei Reihen von Verbindungen, die normalen 1:2 und die dem äquimolaren Verhältnisse entsprechenden 1:1. Diese werden in allen Fällen in den Leitfähigkeitskurven durch ein scharfes Maximum bei 50% Säure angezeigt, während auf die Existenz der anderen in der Lösung aus einer Unstetigkeit des Kurvenastes bei 35 bis 30% zu schließen ist. Diese Unstetigkeiten sind weniger ausgeprägt als in den Systemen der Oxalsäure, sie treten aber immerhin noch deutlich hervor, so daß sie selbst noch im Falle Malonsäure—Benzylamin, wo die unstete Richtungsänderung am schwächsten zum Ausdruck kommt, die Existenz der Normalverbindung eindeutig beweisen (Fig. 7).

Hingegen verläuft der Kurvenast des Systems Malonsäure—Trimethylamin von 50 bis 0% Säure vollkommen stetig und weist auf keine Verbindungsbildung hin. Demnach besteht die Normalverbindung 1-Malonsäure-2-Trimethylamin nicht in alkoholischer Lösung (Fig. 7). Eine beachtenswerte Tatsache, denn sie besagt, daß außer den Säure-Basen-Eigenschaften der Komponenten noch deren Konstitution bei der Bildung des Verhältnisses maßgebend ist. Obwohl dem Trimethylamin eine rund dreimal größere Dissoziationskonstante¹ als dem Benzylamin, das an Stärke das Ammoniak² übertrifft, zukommt, geben Ammoniak und die untersuchten primären und sekundären Alkylamine zwei Verbindungen mit der Malonsäure, während das tertiäre Amin nicht mehr befähigt ist, mit der zweiten Carboxylgruppe der Dicarbonsäure zu reagieren. Die Ursache dieses Verhaltens liegt offenbar in dem verschiedenen Aufbau der Amine und kann vielleicht durch die Annahme erklärt werden, daß das von drei Alkylgruppen umlagerte Stickstoffatom unter Aufnahme eines Wasserstoffes (Erfüllung der Koordinationszahl 4 für das Zentralatom Stickstoff) sich schwerer in das halbneutralisierte Molekül einer Dicarbonsäure einfügt als die »luftiger« gebauten Primär- und Sekundäramine. Die Betätigung der zweiten Carboxylgruppe der Dicarbonsäure mit einem anderen Trialkylmolekül müßte sterisch gehindert werden, während der Vereinigung der kleineren Moleküle des Ammoniaks, der primären und sekundären Amine in der Zweizahl mit der Malonsäure aus räumlichen Gründen kein Hindernis entgegenstehen dürfte.

¹ Bredig, Zeitschr. f. phys. Ch., 13, 191.

² Noyes, Cato, Sosman, Zeitschr. f. phys. Ch., 73, 1, 1910.

Die Leitfähigkeitskurve des Systems Malonsäure—Äthylendiamin (Fig. 8) weist außer dem scharf ausgeprägten Maximum im äquimolaren Punkt noch je eine Unstetigkeit bei zirka 65 und genau bei 25% Säure auf. Es bestehen demnach in alkoholischer Lösung der vorgegebenen Konzentration insgesamt drei Verbindungen: 2-Malonsäure-1-Äthylendiamin, 1-Malonsäure-1-Äthylendiamin und 1-Malonsäure-3-Äthylendiamin. Bei der Bildung der ersten Verbindung reagieren offenbar die beiden Aminogruppen mit je einem Malonsäuremolekül; die äquimolare Verbindung kann durch Absättigung der Affinitätsfelder von Molekül zu Molekül, also von zwei Carboxyl- mit zwei Aminogruppen entstanden gedacht werden, während die dritte (1:3) sich möglicherweise durch Addition von zwei Äthylendiaminmolekülen an die äquimolare Verbindung oder von einem Äthylendiaminmolekül an die Verbindung 1:2, die für eine zweibasische Säure mit einem einfachen Amin dem Normaltypus entsprechen würde, gebildet hat. Der Versuch, diese interessanten Verhältnisse auch in höheren Konzentrationen bei derselben Temperatur zu beobachten, scheitert an der Schwerlöslichkeit der entstehenden Verbindungen.

Die aromatischen Amine vereinigen sich in alkoholischer Lösung nur nach dem Typus I im äquimolaren Verhältnis. Hiervon machen selbst die zweiwertigen Phenylendiamine keine Ausnahme. Das Maximum liegt überall scharf bei 50% Säure und ist meist gut ausgeprägt, wiewohl die Kurvenäste in einigen Fällen bereits stetig ineinander übergehen (Solvolyse).

Auf das Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine sei auch deshalb hingewiesen, da sie sich mit Malonsäure wie mit Oxalsäure verbinden, während sie mit der schwächeren Bernsteinsäure in zahlreichere Verbindungen eingehen. Dieses Ergebnis reiht sich in die bisherigen Beobachtungen ein, denn eine Zunahme der Neigung, kompliziertere Verbindungsverhältnisse zu bilden, konnte parallel der steigenden Molekulargröße und der Abnahme des sauren, beziehungsweise basischen Charakters der Komponenten wiederholt hervorgehoben werden.

Mit Diphenylamin vereinigt sich Malonsäure nicht (Typ. V). Die Leitfähigkeit des Systems ist nahezu additiv aus denen der Komponenten zu errechnen. Die Differenz ist durchgehends unbedeutend, d. h. von der Größenordnung der Eigenleitfähigkeit von gutem Alkohol und häufig negativ, so daß die Wirkung eines Zusatzes von Diphenylamin auf Malonsäurelösungen vielleicht in einer geringen Erniedrigung der Leitfähigkeit gesehen werden kann.

Mit Harnstoff vereinigt sich Malonsäure im Verhältnis von 1:2. Der Harnstoff erweist sich somit ihr gegenüber als einsäurig. Malonsäure verhält sich hier wie die Bernsteinsäure und wie die Oxalsäure, die dieselben Verbindungstypen bilden. Die beiden Aminogruppen des untersuchten Säureamides sind stets nur imstande, wie ein einwertiges Amin zu reagieren, d. h. sie entwickeln nur ein gemeinsames Affinitätsfeld.

Systeme mit Benzoesäure.

Der einfachste Vertreter einer aromatischen Monocarbonsäure, die Benzoesäure, ist mit der Dissoziationskonstanten $K = 6 \cdot 10^{-5}$ in wässriger Lösung ihrer Stärke nach etwa der Bernsteinsäure (Dissoziation nach der ersten Stufe) an die Seite zu stellen. Daraus ergibt sich eine interessante Vergleichsmöglichkeit der Systeme mit den beiden angeführten Säuren, die einen Einblick in die Art der beobachteten Verbindungsbildung zuläßt. Ist diese allein durch den sauren, beziehungsweise basischen Charakter der Komponenten bedungen und ausschließlich dadurch die Beständigkeit der Verbindungen gegeben, so müssen in den Reihen der beiden Systeme die gleichen Verhältnissverhältnisse vorliegen, die nur durch die Anwesenheit einer zweiten Carboxylgruppe in der Bernsteinsäure eine Abweichung voneinander erfahren dürften.

In den untersuchten Systemen Benzoesäure mit Ammoniak und den Alkylaminen läßt sich nur die äquimolare Verbindung 1:1 nachweisen. Ihr gegenüber betätigt sich auch das zweiwertige Äthylendiamin nur wie ein einsäuriges Amin und unterscheidet sich so in seinem Verhalten anderen stärkeren Säuren gegenüber (Fig. 9).

Das Verschwinden der Zweisäurigkeit des Äthylendiamins gegenüber der Benzoesäure entspricht völlig der bei der Kombination des Diamins mit anderen schwächeren Säuren gemachten Beobachtung: Genau wie hier liegen die Verhältnisse in den Systemen Ameisensäure—Äthylendiamin und Buttersäure—Äthylendiamin. Im erstgenannten Beispiel erweist sich das Diamin zweisäurig, im zweiten bindet es nur ein Säuremolekül.

In den Systemen mit den aromatischen Aminen ist gleichfalls nur die äquimolare Verbindung 1:1 nachweisbar. Nur die geringeren Konzentrationen der Naphthylamine scheinen nach Typus IV zwei Verbindungen 2:1 und 1:2 zu enthalten (Fig. 10). Die höheren Konzentrationen weisen aber wieder nur die Verbindung 1:1 auf.

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme durch R. Kremann² einerseits und durch A. Baskow³ andererseits führte zum Nachweis von keiner Verbindung zwischen den Naphthylaminen und der Benzoesäure. Hingegen zeigten die Messungen A. Baskow's³ für Schmelzen der Zweistoffsysteme eine maximale Leitfähigkeit bei einem Gehalt von 50% Säure, die jedoch auf Bildung von α -Naphthalid und β - β -Dinaphthylamin zurückgeführt wurde. Daß in den Schmelzen keine Verbindungen der in Lösung beobachteten Art existieren, beweist die Unbeständigkeit der mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode nachgewiesenen salzartigen Verbindungen, was

¹ Landolt-Tabellen.

² Monatshefte für Chemie, 46, 202, 1925.

³ Chem. Centralbl., III, 1923, 1026.

Tabelle VII.

Benzoesäure mit Aminen. *a)* Nach Versuchen mit M. Muchitsch, *b)* mit M. Eckmann.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure																	Typ.	Verbindungen
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	10	0			
a) Ammoniak	0·114	$z. 10^4; 0·02$	2·74	4·52	5·95	6·50	6·94	7·50	7·77	7·43	7·13	6·77	6·14	5·32	4·66	2·91	0·15	I	1:1	
a) Diäthylamin	0·109	$z. 10^4; 0·02$	2·23	3·50	4·59	5·01	5·46	5·96	6·10	5·96	5·54	5·02	4·58	4·05	3·50	2·29	0·21	I	1:1	
a) Trimethylamin	0·112	$z. 10^4; 0·02$	1·61	2·40	3·06	3·20	3·38	3·50	3·63	3·53	3·41	3·26	3·02	2·81	2·51	1·74	0·11	I	1:1	
a) Äthylendiamin	0·047	$z. 10^4; 0·01$	0·99	1·57	2·07	2·38	2·64	2·84	3·05	2·94	2·80	2·61	2·41	2·16	1·86	1·24	0·35	I	1:1	
a) Anilin	0·1	$z. 10^5; 0·15$	0·89	1·18	1·32	1·34	1·37	1·38	1·38	1·37	1·35	1·30	1·23	1·15	1·06	0·84	0·10	I	1:1	
a) p-Toluidin	0·1	$z. 10^5; 0·14$	1·68	2·36	2·53	2·57	2·60	2·61	2·62	2·60	2·57	2·53	2·49	2·40	2·31	1·61	0·13	I	1:1	
a) Monomethylanilin	0·1	$z. 10^6; 1·29$	3·85	5·32	6·23	6·51	6·69	6·76	6·81	6·75	6·66	6·35	6·10	5·76	5·38	3·87	0·79	I	1:1	
a) Dimethylanilin	0·2	$z. 10^6; 2·65$	4·88	6·01	6·51	6·65	6·73	6·82	6·90	6·83	6·72	6·52	6·25	5·98	5·71	4·92	1·50	I	1:1	
b) Benzylamin	0·1	$z. 10^4; 0·02$	2·17	3·50	4·36	4·77	5·06	5·30	5·49	5·32	5·10	5·82	4·50	4·03	3·52	2·34	0·20	I	1:1	
a) Benzylamin	0·14	$z. 10^4; 0·02$	2·41	3·94	5·12	5·66	6·04	6·38	6·89	6·38	6·13	5·69	5·12	4·54	3·44	2·43	0·27	I	1:1	
a) α -Naphthylamin	0·2	$z. 10^5; 0·24$	0·80	1·11	1·26	1·32	1·31	1·30	1·28	1·32	1·32	1·33	1·28	1·22	1·15	0·93	0·17	IV	2:1 1:2	
a) α -	0·1	$z. 10^6; 1·32$	4·52	5·51	6·49	6·82	6·72	6·69	6·53	6·60	6·68	6·68	6·28	5·81	5·32	4·00	1·10	IV	2:1 1:2	
a) β -	0·1	$z. 10^6; 1·67$	5·45	7·31	8·50	9·10	8·98	8·81	8·71	8·73	8·60	8·51	8·12	7·79	7·28	5·60	1·20	IV	2:1 1:2	
a) β -	0·22	$z. 10^5; 0·30$	1·01	1·28	1·40	1·46	1·50	1·52	1·53	1·52	1·51	1·46	1·41	1·35	1·27	0·99	0·22	I	1:1	
b) o-Phenylendiamin	0·25	$z. 10^5; 0·26$	4·80	6·64	7·52	7·80	8·04	8·26	8·38	8·28	8·15	7·87	7·50	7·16	6·66	4·88	0·50	I	1:1	
a) o-	0·1	$z. 10^5; 0·12$	1·94	2·65	2·93	3·03	3·13	3·17	3·25	3·18	3·14	3·02	2·91	2·81	2·59	2·04	0·22	I	1:1	
a) m-	0·1	$z. 10^5; 0·13$	2·83	3·81	4·32	4·57	4·76	4·85	4·93	4·85	4·80	4·66	4·40	4·20	3·75	2·76	0·15	I	1:1	
a) p-	0·1	$z. 10^4; 0·01$	1·02	1·42	1·62	1·71	1·78	1·82	1·86	1·82	1·77	1·73	1·66	1·51	1·39	1·01	0·03	I	1:1	
b) p-	0·08	$z. 10^4; 0·01$	0·87	1·23	1·45	1·54	1·59	1·63	1·64	1·59	1·54	1·44	1·36	1·26	1·09	—	0·03	I	1:1	

Tabelle VIII.
Benzoessäure—Diphenylamin.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentrations 0·2 Mol.

Molprozent Säure	$z \cdot 10^6$	$z_S \cdot 10^6$	$z_B \cdot 10^6$	z_Z	Δ	Typus V.
100	2·08	2·08	0·19	2·08	0·00	
90	1·95	1·83	0·40	2·04	— 0·09	
80	1·84	1·59	0·48	1·88	— 0·04	
70	1·72	1·40	0·55	1·76	— 0·04	
65	1·70	1·31	0·58	1·70	0·00	
60	1·65	1·22	0·62	1·65	0·00	
55	1·64	1·14	0·66	1·61	+ 0·03	
50	1·60	1·06	0·71	1·58	+ 0·02	
45	1·56	1·00	0·72	1·53	+ 0·03	
40	1·52	0·92	0·75	1·48	+ 0·04	
35	1·50	0·84	0·82	1·47	+ 0·03	
30	1·48	0·75	0·87	1·43	+ 0·05	
25	1·46	0·68	0·92	1·41	+ 0·05	
20	1·41	0·60	0·96	1·37	+ 0·04	
10	1·36	0·44	1·09	1·26	+ 0·10	
0	1·30	0·19	1·30	1·30	0·00	

Tabelle IX.
Benzoessäure—Harnstoff.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·2 Mol.

Molprozent Säure	$z \cdot 10^6$	$z_S \cdot 10^6$	$z_B \cdot 10^6$	$z_Z \cdot 10^6$	Δ	Vbdg.	Typus II.
100	2·08	2·08	0·19	2·08	0·00		
90	2·86	1·76	0·73	2·30	0·56		
80	3·33	1·53	1·10	2·44	0·88		
70	3·70	1·33	1·40	2·54	1·16		
65	3·83	1·24	1·51	2·56	1·27		
60	3·94	1·20	1·63	2·64	1·30		
55	4·00	1·15	1·74	2·70	1·30		
50	4·03	1·07	1·84	2·72	1·31	1:1	
45	4·03	1·00	1·95	2·76	1·27		
40	4·00	0·93	2·06	2·80	1·20		
35	3·96	0·90	2·20	2·91	1·05		
30	2·93	0·84	2·33	2·98	0·92		
25	3·90	0·76	2·46	3·00	0·87		
20	3·86	0·70	2·63	3·20	0·66		
10	3·73	0·53	3·01	3·34	0·39		
0	3·56	0·19	3·56	3·56	0·00		

im Einklang mit dem schwach ausgeprägten Charakter der Säure und der Naphthylamine steht.

Die drei isomeren Phenylendiamine verhalten sich bei der Verbindungsbildung mit der Benzoesäure in Lösung gleich und vereinigen sich mit ihr im Verhältnis von einem zu einem Molekül. Die thermoanalytischen Untersuchungen von R. Kremann¹ führten beim *m*- und *p*-Phenylendiamin gleichfalls zum Nachweis der Äquimolarverbindung, das *o*-Isomer erwies sich dort jedoch als zweisäurig. Dieser Rückgang der Wertigkeit der Amine in Lösung konnte wiederholt, so z. B. bei den Systemen mit Harnstoff, beobachtet werden.

Im System Diphenylamin weist der fast geradlinige Verlauf der α -Kurve, deren Werte nur wenig von den $(\alpha_S + \alpha_B - \alpha_A)$ -Werten abweichen, darauf hin, daß keine Verbindungsbildung vorliegt. Desgleichen fand A. Baskow² weder auf thermoanalytischem Wege noch bei den Bestimmungen der Leitfähigkeiten der Schmelzen eine Verbindung zwischen Benzoesäure und Diphenylamin vor.

Harnstoff betätigt der Benzoesäure gegenüber sich wieder nur als einsäuriges Amin und bildet mit ihr in Lösung die Verbindung 1:1 (Fig. 10). Das stimmt mit seinem Verhalten gegen andere Carbonsäuren überein.

Da der Benzoesäure etwa die Stärke der Bernsteinsäure zukommt, ergibt sich, wie erwähnt, eine Vergleichsmöglichkeit der Verbindungstypen der beiden Säuren, wobei Verschiedenheiten nicht auf voneinander abweichende Dissoziationskonstanten, die tatsächlich nur wenig differieren, sondern auf andere Unterschiede der Bausteine zurückgeführt werden müssen. Die Übereinstimmung der beiden Verbindungsreihen ist aber nur eine mangelhafte. Sie zeigt sich allein in der Neigung, mit den Naphthylaminen kompliziertere Verbindungsverhältnisse zu bilden, die aber auch in den Zahlenwerten voneinander abweichen. Es ist daher naheliegend, die Verschiedenheit in den beiden Reihen auf eine Abhängigkeit der Verbindungsbildung vom Aufbau der Komponenten zurückzuführen, dabei aber gewisse Unterschiede der ungleichen Anzahl der Carboxylgruppen in den Säuremolekülen zuzuschreiben.

Systeme mit Salizylsäure.

Durch die Einführung der Hydroxylgruppe in den Benzolkern der Benzoesäure wird die Dissoziationstendenz der Säure besonders bei deren Eintritt in die *o*-Stellung bedeutend erhöht. Die Dissoziationskonstante der *o*-Oxybenzoesäure beträgt nach Euler $1.06 \cdot 10^{-3}$.³ Sie erweist sich demnach selbst bedeutend stärker als die Ameisensäure. Da aber auch die Phenolgruppe als solche

¹ L. c., p. 768.

² L. c., p. 768.

³ Zeitschr. f. phys. Chemie, 21, 257.

saure Eigenschaften aufweist, so wird man bei der Kombinierung von Salizylsäure mit den verschiedenen Aminen besondere Verhältnisse erwarten dürfen. Phenol vereinigt sich selbst mit den Aminen, so daß dem Normaltypus der Verbindungen von Salizylsäure mit einwertigen Aminen das molare Verhältnis von 1:2 entsprechen sollte. Sterische Hinderung ist hingegen besonders bei der *o*-Oxybenzoesäure zu erwarten, so daß die entstehenden Verbindungen nicht ohne weiteres vorausgesagt werden können.

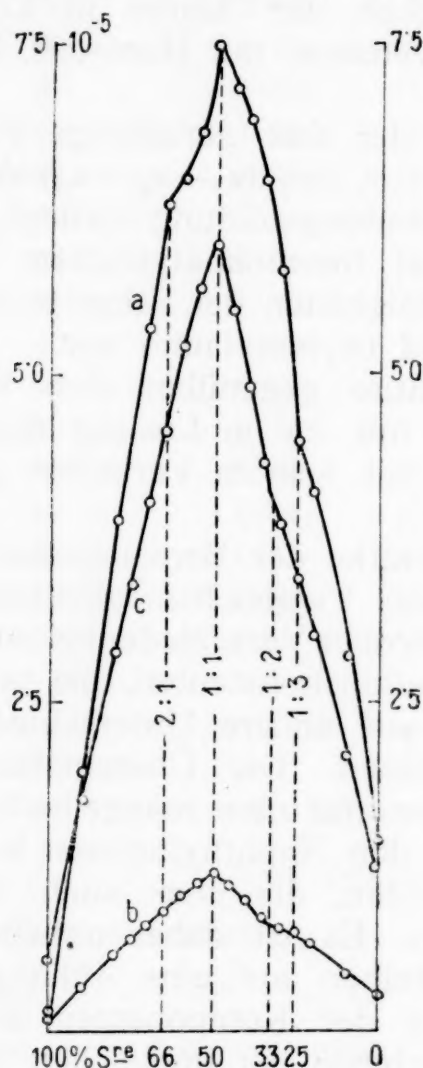


Fig. 8.

a Malonsäure 0.0037 m. Äthylendiamin;
b Phthalsäure 0.0006 m. Äthylendiamin;
c = *b* in fünffacher Überhöhung.

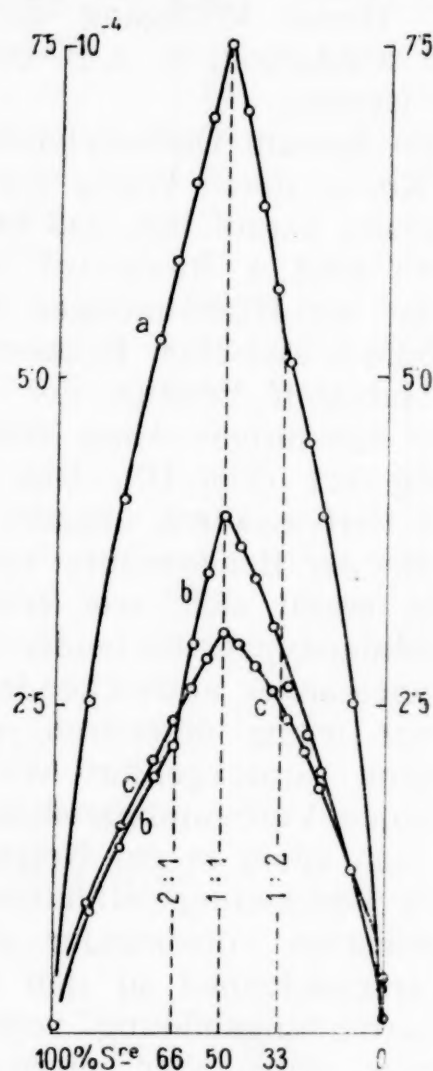


Fig. 9.

a Salizylsäure 0.078 m. Diäthylamin,
b Salizylsäure 0.037 m. Äthylendiamin;
c Benzoesäure 0.047 m. Äthylendiamin.

Die Systeme der Salizylsäure mit den Alkylaminen geben Leitfähigkeitskurven, die sich durch scharf ausgeprägte Maxima auszeichnen. Die Vereinigung der Komponenten findet durchwegs im molaren Verhältnis von 1:1 statt. Eine zweite Verbindung ist nur im Falle Salizylsäure-Äthylendiamin (Fig. 9) mit Sicherheit nachzuweisen; sie entspricht der Zweiwertigkeit des Amins und besteht aus zwei Säure- und einem Diaminmolekül. Die einzige beobachtete Andeutung, daß Salizylsäure in alkoholischer Lösung möglicherweise zweibasisch zu wirken imstande ist, kann vielleicht in einer

Tabelle N.

Salizylsäure mit Aminen. *a)* Nach Versuchen mit M. Muchitsch, *b)* mit M. Eckmann.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure																	Typ.	Verbindungen
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	10	0			
a) Ammoniak	0·058	z. 104; 0·03	2·10	3·50	4·79	5·46	5·99	6·48	6·92	6·63	6·22	5·67	5·03	4·27	3·72	1·96	0·10	I	1:1	
a) Diäthylamin	0·078	z. 104; 0·04	2·53	4·18	5·29	5·88	6·48	6·97	7·54	7·03	6·31	5·67	5·14	4·50	3·95	2·53	0·12	I (III)	1:1 (1:2)	
a) Trimethylamin	0·061	z. 104; 0·03	1·96	3·11	3·98	4·40	4·76	5·07	5·37	5·13	4·79	4·38	4·02	3·56	3·02	1·95	0·09	I	1:1	
a) Äthylendiamin	0·037	z. 104; 0·02	0·90	1·42	1·96	2·22	2·97	3·51	3·95	3·73	3·50	3·08	2·62	2·26	1·98	1·22	0·35	III	2:1 1:1	
a) Anilin	0·05	z. 105; 0·27	3·15	4·15	4·80	5·01	5·16	5·24	5·30	5·25	5·10	5·00	4·80	4·51	4·15	2·90	0·07	I	1:1	
b) Anilin	1·00	z. 104; —	4·25	6·19	6·99	7·42	7·61	7·80	7·86	7·73	7·52	7·15	6·68	5·48	5·32	3·44	0·23	I	1:1	
a) Monomethylanilin	0·05	z. 105; 0·26	1·34	1·81	2·04	2·15	2·20	2·25	2·28	2·23	2·18	2·12	2·01	1·84	1·67	1·35	0·08	I	1:1	
a) Dimethylanilin	0·05	z. 105; 0·28	0·87	1·11	1·18	1·22	1·23	1·25	1·26	1·23	1·23	1·20	1·16	1·11	1·07	0·80	0·08	I	1:1	
a) p-Toluidin	0·05	z. 105; 0·27	5·40	7·61	8·80	9·21	9·62	9·77	9·80	9·70	9·50	9·29	8·80	8·50	7·70	5·59	0·06	I	1:1	
a) Benzylamin	0·061	z. 105; 0·35	2·01	3·32	4·40	4·94	5·39	5·78	6·13	5·90	5·70	5·25	4·83	4·21	3·66	2·24	1·50	I	1:1	
a) α-Naphthylamin	0·05	z. 105; 0·28	1·53	1·93	2·28	2·39	2·48	2·50	2·51	2·50	2·49	2·44	2·37	2·23	2·10	1·53	0·19	I	1:1	
a) β-	0·05	z. 105; 0·28	1·97	2·70	3·03	3·10	3·16	3·18	3·22	3·20	3·17	3·07	3·00	2·83	2·60	2·01	0·09	I	1:1	
a) o-Phenylendiamin	0·05	z. 105; 0·28	6·95	9·31	10·49	10·93	11·32	11·47	11·59	11·49	11·39	10·92	10·60	10·20	9·32	6·80	0·08	I	1:1	
b) o-	0·10	z. 104; 0·03	0·98	1·50	1·85	1·93	1·99	2·04	2·07	2·02	2·00	1·92	1·82	1·67	1·53	1·10	0·05	I	1:1	
a) m-	0·05	z. 104; 0·03	0·93	1·35	1·53	1·59	1·65	1·69	1·74	1·70	1·65	1·60	1·50	1·42	1·32	0·89	0·04	I	1:1	
a) m-	0·05	z. 104; 0·03	0·72	1·21	1·42	1·49	1·54	1·58	1·61	1·58	1·55	1·51	1·44	1·34	1·22	0·84	0·05	I	1:1	
a) p-	0·05	z. 104; 0·03	1·52	2·67	3·27	3·44	3·60	3·76	3·91	3·85	3·70	3·58	3·35	3·04	2·63	1·55	0·01	I	1:1	
b) p-	0·125	z. 104; 0·06	3·35	5·78	7·45	8·20	8·79	9·02	9·38	9·15	8·77	8·20	7·55	6·78	5·80	3·55	0·04	I	1:1	

Tabelle XI.
Salicylsäure—Diphenylamin.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·1 Mol.					Typus V.
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	$\alpha_\Sigma \cdot 10^6$	Δ
100	4·78	4·78	0·20	4·78	0·00
90	4·25	3·98	0·45	4·23	+ 0·02
80	3·82	3·34	0·65	4·79	+ 0·03
70	3·48	2·95	0·81	3·56	— 0·08
60	3·20	2·60	0·90	3·30	— 0·10
50	2·95	2·26	0·94	3·00	— 0·05
40	2·75	1·95	1·00	2·75	0·00
30	2·48	1·67	1·04	2·51	— 0·03
20	2·30	1·40	1·15	2·35	— 0·05
10	2·03	1·03	1·25	2·08	— 0·05
0	1·28	0·20	1·28	1·28	0·00

Tabelle XII.

Salizylsäure—Harnstoff.

Nach Versuchen mit M. Muchitsch.

Konzentration 0·05 Mol.					Typus II.
Molprozent Säure	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_S \cdot 10^6$	$\alpha_B \cdot 10^6$	$\alpha_\Sigma \cdot 10^6$	Δ Vbdg.
100	2·35	2·35	0·20	2·35	0·00
90	2·67	—	—	—	—
80	2·89	2·03	0·49	2·32	0·57
70	3·04	1·88	0·60	2·28	0·76
65	3·10	—	—	—	—
60	3·18	1·65	0·72	2·17	1·01
55	3·21	—	—	—	—
50	3·26	1·52	0·78	2·10	1·16 1:1
45	3·25	—	—	—	—
40	3·23	1·40	0·95	2·15	1·08
35	3·20	—	—	—	—
30	3·12	1·20	1·06	2·06	1·06
25	3·03	—	—	—	—
20	2·96	1·02	1·02	1·94	1·02
10	2·59	0·75	1·26	1·81	0·77
0	1·28	0·20	1·28	1·28	0·00

schwachen Inflexion des Kurvenastes im Systeme mit Diäthylamin bei etwa 30 bis 40% Säure gesehen werden. Es betätigt sich bei der Verbindungsbildung demnach nur die Carboxylgruppe.

Hervorzuheben ist, daß die Verbindung 2:1 wohl im System Salizylsäure—Äthylendiamin, nicht aber im System Benzoesäure—Äthylendiamin besteht. Mithin besteht ein Parallelismus zwischen Ameisensäure-Buttersäure und Salizylsäure-Benzoesäure in ihrem Verhalten gegen Äthylendiamin, der den abfallenden Dissoziationskonstanten in den beiden Säurereihen entspricht.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Verbindungsbildung mit den Arylaminen. Einfache Maxima, die durchgehends bei 50% Säure liegen, weisen auf die Existenz der äquimolaren Verbindungen hin. Selbst die Phenylendiamine vereinigen sich mit der Salizylsäure nur im Verhältnis von einem zu einem Molekül, so daß sowohl die zweite Aminogruppe der Base als auch die Hydroxylgruppe der Säure als inaktiv angesprochen werden kann. Diese Annahme stützt sich auf die Beobachtung, daß die drei Phenylendiamine mit Benzoesäure nur in äquimolare Verbindungen eingehen und die dem Normaltypus zweiwertiger Amine mit einwertigen Säuren entsprechenden Verbindungen ausbleiben. Es liegt nahe, daß sich hier wie dort nur die Carboxylgruppe der Säure betätigt.

Auf die angeführten Verhältnisse hat auch R. Kremann gelegentlich seiner thermoanalytischen Arbeiten¹ hingewiesen: auch aus den Schmelzen der Salizylsäure und der drei isomeren Phenylendiamine kommt nur die äquimolare Verbindung zur Abscheidung.

Im System Salizylsäure—Diphenylamin läßt sich keine salzartige Verbindung nachweisen. Die α -Kurve verläuft stetig und setzt sich fast rein additiv aus den Leitfähigkeiten der Komponenten zusammen. Eine mäßige Erniedrigung des Leitvermögens der alkoholischen Säurelösungen ist allenfalls angedeutet.

Im System Salizylsäure—Harnstoff läßt sich nur die äquimolare Verbindung nachweisen. Sie ist wahrscheinlich als die nicht dem Normaltypus entsprechende aufzufassen, da einerseits Harnstoff gegen die etwa gleich starke Malonsäure und gegen andere nur eine Aminogruppe, beziehungsweise ein Affinitätsfeld betätigt, anderseits aus den vorliegenden Daten über die Systeme mit Salizylsäure hervorgeht, daß die Hydroxylgruppe der *o*-Oxybenzoesäure gegen schwache Amine inaktiv bleibt oder mit einem gemeinsamen Affinitätsfeld einheitlich mit der Carboxylgruppe reagiert. Die Untersuchungen von R. Kremann beweisen gleichfalls die Existenz der äquimolaren Verbindung 1-Salizylsäure-1-Harnstoff.

Systeme mit Phthalsäure.

Um das Verhalten der zweiten Carboxylgruppe aromatischer Säuren in alkoholischen Lösungen festzulegen, wurde Phthalsäure

¹ R. Kremann, l. c.

mit den bisher verwendeten Aminen untersucht. Die Säure ist sowohl nach der ersten als nach der zweiten Stufe etwa so stark wie die Malonsäure nach den entsprechenden Stufen in wässriger Lösung dissoziiert: $K_1 = 1 \cdot 26 \cdot 10^{-3}$ und $K_2 = 3 \cdot 1 \cdot 10^{-6}$.¹

Die annähernd gleichen Dissoziationskonstanten der beiden Säuren lassen, falls der Schwerpunkt der Verbindungsbildung qualitativ und quantitativ im sauren, beziehungsweise basischen Charakter der Komponenten liegt, hier ähnliche Verhältnisse wie in den Systemen mit Malonsäure erwarten; Verschiedenheiten der Verbindungstypen in den Reihen der beiden Säuren können hier nicht auf verschiedene Dissoziationstendenz der beiden Säuren beruhen, sondern sind anderen Ursachen, wie etwa dem differenten Aufbau derselben, zuzuschreiben. Der Vergleich der beiden Säuren kann mithin einen Einblick in die Wirkungsweise der Carboxylgruppen tragenden Reste und somit in das Wesen der Verbindungsbildung in der beobachteten Art überhaupt gewähren: vollkommene Analogie in den beiden Verbindungsreihen würde, wie bereits hervorgehoben wurde, die Ursache der Verbindungsbildung allein in die die Affinitätsfelder tragenden Substituenten, also in die Carboxyl- und Aminogruppen, verlegen. Abweichungen in den beiden Reihen sind auf eine Abhängigkeit der Verbindungsbildung vom Bau der beteiligten Moleküle zurückzuführen.

Die in der Tabelle XIII niedergelegten Untersuchungsergebnisse zeigen, daß sich die Phthalsäure gegen die aliphatischen Amine zweibasisch verhält (Fig. 7). Sie bildet mit diesen sowohl Verbindungen im äquimolaren Verhältnis 1:1 als auch solche, die dem Normaltypus 1:2 entsprechen. Enthält die aliphatische Base wie das Äthylendiamin jedoch zwei Aminogruppen, so kommt es mit Phthalsäure neben der Äquimolarverbindung nur noch zur Bildung einer Verbindung, die 2 Moleküle Diamin und 1 Molekül Phthalsäure enthält, während die Verbindung 2-Säure-1-Amin durch nichts ihre Anwesenheit verrät (Fig. 8). In der angegebenen Kombination der zweiwertigen Komponenten kann mithin wohl das Alkyldiamin, nicht aber die Dicarbonsäure bei Aufrechterhaltung der Zweiwertigkeit des anderen Lösungsgenossens einwertig auftreten.

Im System Malonsäure—Äthylendiamin ist jedoch die Verbindung 2:1 durch eine deutlich ausgeprägte Unstetigkeit der Leitfähigkeitskurve bei 66% Säure eindeutig nachgewiesen (Fig. 8). Hierin unterscheidet sich die zweibasische aromatische Phthalsäure von der Malonsäure, der aliphatischen Dicarbonsäure, in beachtenswerter Weise.

Hingegen verhalten sich Malon- und Phthalsäure gegen Trimethylamin gleich und bilden nur die äquimolaren Verbindungen. Die Ursache des Ausbleibens der Verbindung 1:2 ist somit im tertiären Amin gelegen.

¹ Chandler, Journ. Americ. Soc., 30, 694, 1908.

Tabelle XIII.
Phthalsäure mit Aminen. Nach Versuchen mit V. Meyer.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent Säure																	Typ.	Verbindungen
		100	90	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	10	0		
Ammoniak	0·018	z. 10 ¹ :0·01	1·17	2·22	2·75	3·12	3·65	3·97	4·48	4·98	4·76	4·25	3·67	3·23	3·02	2·50	1·48	0·02	III	1:1 1:2
Diäthylamin	0·03	z. 10 ¹ :0·26	2·03	3·32	3·53	4·30	4·63	5·10	5·50	5·96	5·63	5·16	4·48	4·00	3·45	2·95	1·73	0·54	III	1:1 1:2
Trimethylamin	0·008	z. 10 ⁵ :0·25	3·62	6·45	—	8·84	9·91	10·94	11·76	12·34	11·68	10·90	9·76	8·80	7·54	6·32	3·51	0·16	I	1:1
Äthylendiamin	0·0006	z. 10 ⁶ :1·07	3·54	5·84	6·86	8·08	9·15	10·45	11·33	12·00	11·00	9·85	8·69	7·75	6·92	6·06	4·29	2·53	III	1:1 1:2
Anilin	0·03	z. 10 ⁵ :2·60	6·28	8·02	8·90	9·23	9·52	9·65	9·79	9·79	9·50	9·17	8·78	8·27	7·62	6·58	4·53	0·08	I	1:1
Anilin	0·05	z. 10 ¹ :0·06	0·79	1·06	1·17	1·22	1·28	1·32	1·34	1·35	1·34	1·30	1·27	1·22	1·17	1·10	0·78	0·02	I	1:1
Dimethylanilin	0·05	z. 10 ⁵ :0·60	2·45	3·30	3·65	3·82	4·02	4·14	4·24	4·29	4·24	4·15	3·98	3·81	3·53	3·28	2·48	0·14	I	1:1
p-Toluidin	0·03	z. 10 ¹ :0·08	0·65	0·96	1·07	1·19	1·24	1·28	1·30	1·31	1·30	1·25	1·19	1·13	1·05	0·93	0·62	0·01	I	1:1
α-Naphthylamin	0·05	z. 10 ⁵ :0·60	4·73	6·20	6·68	7·02	7·30	7·44	7·65	7·94	7·85	7·68	7·35	7·02	6·66	6·20	4·93	0·31	I	1:1
β- "	0·05	z. 10 ⁵ :0·42	5·88	8·36	8·96	9·49	9·93	10·20	10·38	10·56	10·38	10·21	9·93	9·48	8·96	8·36	5·80	0·20	I	1:1
o-Phenylendiamin	0·03	z. 10 ¹ :0·03	1·41	2·09	2·43	2·68	2·78	2·97	3·10	3·18	3·10	2·97	2·75	2·68	2·40	2·26	1·04	0·02	I	1:1
m- "	0·03	z. 10 ¹ :0·03	1·73	2·68	2·86	3·03	3·21	3·36	3·42	3·46	3·37	3·27	3·20	3·04	2·86	2·68	1·67	0·02	I	1:1
p- "	0·03	z. 10 ¹ :0·04	0·95	1·61	2·00	2·34	2·53	2·86	3·01	3·09	3·02	2·78	2·62	2·32	2·02	1·68	0·91	0·02	I	1:1

Tabelle XIV.

Phthalsäure—Diphenylamin.

Nach Versuchen mit V. Meyer.

Konzentration 0·03 Mol.					Typus V.
Molprozent Säure	$z \cdot 10^6$	$z_S \cdot 10^6$	$z_B \cdot 10^6$	$z_Z \cdot 10^6$	Δ
100	6·50	6·50	0·20	6·50	0·00
90	5·90	5·68	0·37	5·85	0·05
80	5·42	5·07	0·40	5·27	0·15
75	5·12	4·78	0·40	4·98	0·14
70	4·87	4·48	0·42	4·70	0·17
60	4·48	4·10	0·44	4·34	0·14
50	4·12	3·79	0·45	4·04	0·08
40	3·63	3·30	0·46	4·56	0·08
30	3·38	3·00	0·48	3·28	0·10
25	3·01	2·62	0·50	2·92	0·09
20	2·63	2·21	0·52	2·53	0·10
10	2·12	1·69	0·52	2·01	0·11
0	0·55	0·20	0·55	0·55	0·00

Tabelle XV.

Phthalsäure—Harnstoff.

Nach Versuchen mit V. Meyer.

Konzentration 0·03 Mol.					Typus II.
Molprozent Säure	$z \cdot 10^6$	$z_S \cdot 10^6$	$z_B \cdot 10^6$	$z_Z \cdot 10^6$	Δ Vbdg
100	6·50	6·50	0·20	6·50	0·00
90	6·13	—	—	—	—
80	6·05	5·40	0·37	5·57	0·48
75	5·93	5·10	—	—	—
70	5·93	4·85	0·44	5·09	0·84
65	5·78	—	—	—	—
60	5·63	4·45	0·50	4·75	0·88
55	5·61	4·30	0·53	4·63	0·98
50	5·57	4·10	0·55	4·45	1·12
45	5·47	3·80	0·60	4·20	1·17
40	5·17	3·50	0·65	3·95	1·22
35	5·02	3·25	0·68	3·73	1·29
30	4·84	3·00	0·70	3·50	1·34
25	4·65	2·83	0·74	3·38	1·26
20	4·28	2·46	0·76	3·02	1·26
10	3·46	1·71	0·77	2·28	1·18
5	2·54	—	—	—	—
0	0·79	0·20	0·79	0·79	0·00

bring
Verh
Die
Roll
acht
von
sich

z mit

Eben
amine
steins
Essig
bindu
trächt

alkoh
Die S

Das Verhalten der Phthalsäure aromatischen Aminen gegenüber bringt nichts Neues. In allen Fällen werden nur die äquimolaren Verbindungen durch scharfe Maxima bei 50% Säure angezeigt. Die Molekülgröße der Amine spielt hierbei keine unterscheidende Rolle, und nicht einmal die Zahl der Aminogruppen ist in den beobachteten Fällen (Versuche mit den drei isomeren Phenylendiaminen) von ausschlaggebendem Einfluß. Ganz dieselben Verhältnisse fanden sich bereits bei der Salizylsäure, aber auch bei der Malonsäure vor.

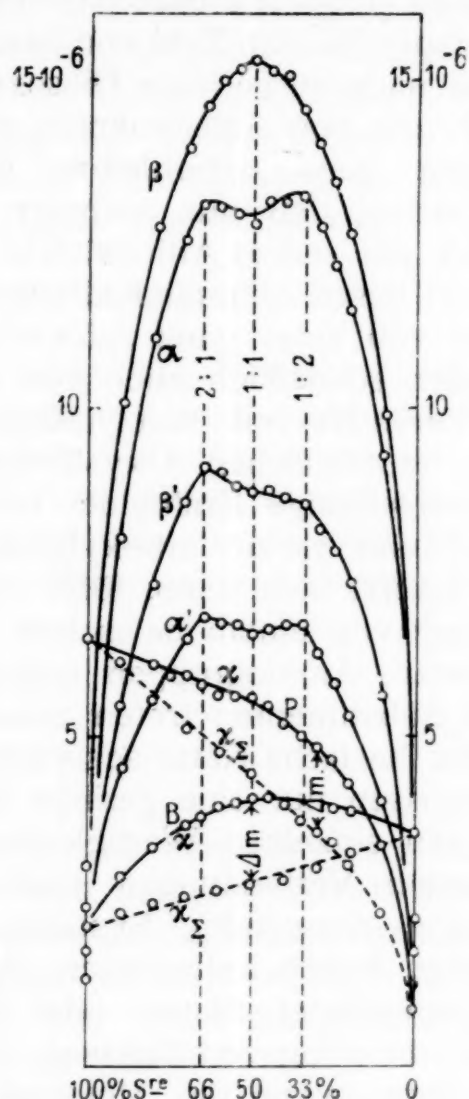


Fig. 10. Benzoesäure.

α mit α -Naphthylamin 0.2 m.; α' wie α 0.1 m.; β mit β -Naphthylamin 0.22 m.; β' wie β 0.01 m.; B mit Harnstoff 0.2 m.; P =Phthalsäure-Harnstoff 0.03 m.

Ebenso herrschen in den Systemen mit Oxalsäure und den Arylaminen die gleichen Verhältnisse, während die schwächere Bernsteinsäure ein abweichendes Verhalten zeigt. Ebenso weichen Essig- und Buttersäure und auch die Benzoesäure bei der Verbindungsbildung mit den schwächeren aromatischen Aminen beträchtlich von dem Reaktionsverhalten der stärkeren Säuren ab.

Mit Harnstoff endlich scheint die Phthalsäure (Fig. 10) in alkoholischer Lösung nur im Verhältnis 1:2 zusammenzutreten. Die Säure gleicht hierin allen bisher beobachteten Dicarbonsäuren.

Ebenso bildet sie wie die anderen Säuren mit Diphenylamin keine Verbindung.

Das gewonnene Material läßt einige Erwägungen über die Art und die Ursache der Verbindungsbildung in den vorliegenden Fällen zu.

Von ausschlaggebender Bedeutung für das Zusammentreten der Komponenten ist deren saurer, beziehungsweise basischer Charakter. Säuren mit relativ großen Dissoziationskonstanten vereinigen sich mit einer ihrer Basizität entsprechenden Zahl von basischen Molekülen mit einer Aminogruppe mit nicht zu geringer Dissoziationstendenz. Wird die Base durch Einführung von Substituenten geschwächt, so kann die Verbindungsbildung ganz unterbleiben (Diphenylamin) oder soweit aufgehoben werden, daß nur mehrere Aminogruppen zusammen imstande sind, ein saures Affinitätsfeld abzusättigen (Harnstoff, Phenylendiamine). Dieses Affinitätsfeld kann von einer stärkeren Monocarbonsäure oder von einer ganz schwachen Polycarbonsäure entwickelt werden, oder schließlich auch von einer Oxysäure herühren, da, wie die Versuche mit Salizylsäure zeigen, selbst die Hydroxylgruppen der aromatischen Oxysäuren gegen keines der untersuchten Amine selbständige Kraftfelder entwickeln.

Die Anwesenheit von zwei Carboxylgruppen, von denen die eine durch Hydroxyl ersetzt sein kann, führt mithin auch in vielen Fällen nur zur Bindung von einem basischen Molekül, das selbst wieder eine oder mehrere Aminogruppen enthalten kann. Mehrere der charakteristischen Substituenten treten zusammen einwertig auf, wenn deren saure oder basische Natur schwach ausgeprägt ist und auch dem Lösungsgenossen nur eine geringe Stärke zukommt.

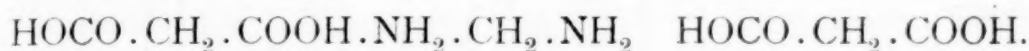
Um also alle den einzelnen Wertigkeiten polyvalenter Komponenten entsprechenden Verbindungen nach Möglichkeit nachweisen zu können, ist es notwendig, Systeme aus relativ starken Säuren und ebensolchen Basen aufzubauen (Malonsäure—Äthylendiamin). Schwach ausgeprägter Säure- oder Basencharakter führt zu komplizierteren Verbindungsverhältnissen (Naphthylamine), anscheinend besonders dann, wenn das Molarvolumen der Base oder Säure ein relativ großes ist.

Hierin offenbart sich bereits eine Abhängigkeit der Verbindungsbildung von der Konstitution der Komponenten, die nicht allein auf die Änderung der Dissoziationskonstanten, welche mit der Substitution im Säure- oder Basenmolekül gewöhnlich Hand in Hand geht, zurückzuführen sein dürfte.

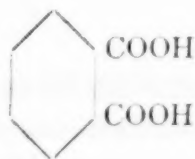
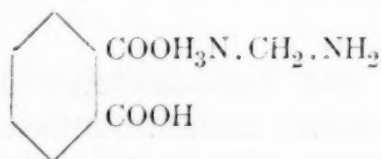
Das Beispiel Malonsäure—Äthylendiamin und Phthalsäure—Äthylendiamin zeigt noch deutlicher den Einfluß des Aufbaues der Säuremoleküle auf die Bildung der Verbindungen und der Vereinigungsverhältnisse. Ganz besonders aber überzeugt die Betrachtung der Verbindungsverhältnisse des Ammoniaks und der primären bis tertiären Alkylamine mit den Dicarbonsäuren (Malonsäure). Obwohl das tertiäre Amin dissoziationsbestrebter als Ammoniak

oder als einige der weniger alkylierten Amine ist, betätigt sich Trimethylamin nur mit einer Carboxylgruppe der Dicarbonsäuren, während die anderen aliphatischen Basen und das Ammoniak sowohl mit der einen als auch mit der zweiten sauren Gruppe reagieren. Somit ist eine ausgesprochene Abhängigkeit vom molekularen Aufbau vorhanden.

In beiden Fällen kann man für das Ausbleiben der zweiten Verbindung sterische Hinderung verantwortlich machen, denn es ist leicht vorstellbar, daß die beiden Aminogruppen des Äthylendiamins je ein Molekül Malonsäure binden, daß also die kettenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome dieser Säure auch dann noch die Annäherung der Carboxylgruppe eines anderen Säuremoleküls an die freie Aminogruppe zuläßt, wenn das Äthylendiamin bereits zur Hälfte abgesättigt ist:



Ist aber ein Molekül Phthalsäure mit Äthylendiamin verbunden, so hindert die benachbarte und nicht diametral am Ende einer Kette gegenüberliegende Carboxylgruppe der Säure die zur Einleitung der Reaktion notwendige Einstellung und Annäherung eines zweiten Phthalsäuremoleküls, indem sich die Carboxylgruppen infolge ihrer Häufung voneinander abwenden und abstoßen:



Ebenso läßt sich in den Systemen mit Trimethylamin das Ausbleiben der bei den anderen Alkylaminen beobachteten Verbindung 1-Dicarbonsäure-2-Alkylamine dadurch erklären, daß man gegen den Eintritt eines zweiten tertiären Aminemoleküls räumliche Hinderung annimmt und somit das Sonderverhalten auf konstitutionellen Einfluß zurückführt.

Desgleichen erscheint die Bildung der Verbindung 1-Malonsäure-3-Äthylendiamin, da ein derartiges Verhältnis sonst nirgends beobachtet wurde, als eine ausgesprochen spezifische Eigenschaft dieses Systems und ist als solche jedenfalls auch dem Bau der Komponenten zuzuschreiben.

Zusammenfassung.

Alle beobachteten Verbindungsverhältnisse bringt die folgende Übersichtstabelle.

In dieser Tabelle bedeuten die angegebenen Verhältniszahlen das molare Verbindungsverhältnis von Säure zu Amin. Nicht untersuchte Systeme sind durch — und das Ausbleiben nachweisbarer Verbindungsbildung durch —0— gekennzeichnet.

Übersichtstabelle.

	Oxalsäure	Malonsäure	Benzoe- säure	Salizyl- säure	Phthal- säure
Ammoniak	1:1 1:2	1:1 1:2	1:1	1:1	1:1 1:2
Diäthylamin	1:1 1:2	1:1 1:2	1:1	1:1 (1:2)	1:1 1:2
Trimethylamin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Äthylendiamin	—	2:1 1:1 1:3	1:1	2:1 1:1	1:1 1:2
Anilin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Monomethylanilin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Dimethylanilin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Benzylamin	1:1 1:2	1:1 1:2	1:1	1:1	—
<i>p</i> -Toluidin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
α -Naphthylamin	1:1	1:1	2:1 1:2	1:1	1:1
β - »	1:1	1:1	2:1 1:2	1:1	1:1
<i>o</i> -Phenylendiamin	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
<i>m</i> - »	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
<i>p</i> - »	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Diphenylamin	—0—	—0—	—0—	—0—	—0—
Harnstoff	1:2	1:2	1:1	1:1	1:2

Die Untersuchungsergebnisse und beobachteten Regel- und Gesetzmäßigkeiten lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß als erste Ursache der Verbindungsbildung der saure und basische Charakter der Komponenten angesprochen werden muß. Alle Affinitätsfelder einer Komponente kommen nur dann vollständig und jedes für sich allein zur Betätigung, wenn die Komponente selbst relativ stark ausgeprägte saure oder basische Eigenschaften aufweist und auch der Lösungsgenosse hinreichend dissoziationsfähig ist.

Tritt der basische Charakter wie bei den einwertigen aromatischen Aminen stark zurück, oder gehört die Monocarbonsäure nur mehr zu den ganz schwachen (Buttersäure, Benzoesäure), so kommt es mit mehrwertigen stärkeren Antipoden (Dicarbonsäuren oder Äthylendiamin) selbst nicht mehr zur Bildung der dem Normaltypus entsprechenden Verbindungen, sondern nur zur Vereinigung der Komponenten im äquimolaren Verhältnis (Beispiele: Alle Dicarbonsäuren mit den rein aromatischen Aminen, Äthylendiamin mit Buttersäure oder Benzoesäure).

Ist endlich der Charakter der Polyamine wie bei den drei isomeren Phenylendiaminen durch die Anwesenheit von Phenylgruppen geschwächt, so reagieren auch diese mit den Säuren verschiedener Stärke nur mehr wie einwertige Amine und bilden, ohne daß es zwischen den Mono- und Dicarbonsäuren zu allgemein

durchgehenden Unterscheidungen kommt, äquimolare Verbindungen mit den Säuren.

Von ähnlichem Einfluß ist der Säurerest im Säureamid Harnstoff auf dessen basische Eigenschaften. Beide Aminogruppen wirken nur durch ein einziges Affinitätsfeld wie in den einwertigen Aminen. Somit vereinigt sich der Harnstoff mit den Dicarbonsäuren in der Zweizahl und geht mit den Monocarbonsäuren im äquimolaren Verhältnis in Verbindungen ein.

Der Einfluß des molekularen Aufbaus der einzelnen Komponenten kommt vielfach dann zur Geltung, wenn ihnen nur geringe Dissoziationstendenz innewohnt. In solchen Fällen gewinnt bei der Bildung der Verbindungsverhältnisse der Molekülaufbau oft eine größere Bedeutung.

Das Unvermögen der Verbindungsbildung zweier tertiärer Alkylaminmoleküle mit einem Molekül einer Dicarbonsäure läßt sich auf sterische Behinderung, also auf konstitutionelle Einflüsse zurückführen.

In Systemen stärkerer, einander entgegengesetzter Komponenten konnte nur im Falle Malonsäure—Äthylendiamin, beziehungsweise Phthalsäure—Äthylendiamin eine Abhängigkeit der Verbindungsverhältnisse vom Aufbau der zusammentretenden Moleküle festgestellt werden. Die Seltenheit des Falles findet in der Natur der Sache, dem Vorwalten der sauren und basischen Eigenschaften der Komponenten, eine hinreichende Erklärung.

Herrn Professor Dr. Anton Skrabal spreche ich für die Überlassung von Arbeitsräumen zur Vornahme dieser Untersuchungen und Herrn Professor Dr. Robert Kremann für die erteilten wertvollen Ratschläge während ihrer Ausführung den aufrichtigsten Dank aus.

Die Bedeutung der chemischen Analyse für die Medizin

Die chemische Analyse ist ein wichtiges Hilfsmittel für die Diagnose und Therapie von Krankheiten. Sie ermöglicht die Identifizierung von Substanzen, die im Körper vorhanden sind, und die Bestimmung ihrer Konzentration. Dies ist besonders wichtig bei der Untersuchung von Urin, Blut und anderen Körperflüssigkeiten.

Die chemische Analyse ist auch ein wichtiges Mittel zur Überwachung der Wirkung von Medikamenten. Durch die Bestimmung der Konzentration eines Medikaments im Blut kann der Arzt die Dosierung anpassen und die Wirkung des Medikaments überwachen. Dies ist besonders wichtig bei der Behandlung von chronischen Krankheiten, bei denen eine langfristige Einnahme von Medikamenten erforderlich ist.

Die chemische Analyse ist auch ein wichtiges Mittel zur Untersuchung von Vergiftungen. Durch die Identifizierung der giftigen Substanz kann der Arzt die Ursache der Vergiftung feststellen und die geeignete Behandlung einleiten. Dies ist besonders wichtig bei akuten Vergiftungen, bei denen eine schnelle Diagnose und Behandlung erforderlich ist.

Die chemische Analyse ist auch ein wichtiges Mittel zur Untersuchung von Stoffwechselstörungen. Durch die Bestimmung der Konzentration von Zuckern, Fettsäuren und anderen Stoffwechselprodukten im Blut und Urin kann der Arzt die Diagnose einer Stoffwechselstörung stellen und die geeignete Behandlung einleiten. Dies ist besonders wichtig bei Diabetes mellitus, bei dem eine langfristige Einnahme von Insulin erforderlich ist.

Die chemische Analyse ist auch ein wichtiges Mittel zur Untersuchung von Nierenerkrankungen. Durch die Bestimmung der Konzentration von Kreatinin und anderen Nierenprodukten im Blut und Urin kann der Arzt die Diagnose einer Nierenerkrankung stellen und die geeignete Behandlung einleiten. Dies ist besonders wichtig bei Nierenversagen, bei dem eine Dialyse erforderlich ist.

Die chemische Analyse ist auch ein wichtiges Mittel zur Untersuchung von Lebererkrankungen. Durch die Bestimmung der Konzentration von Bilirubin und anderen Leberprodukten im Blut und Urin kann der Arzt die Diagnose einer Lebererkrankung stellen und die geeignete Behandlung einleiten. Dies ist besonders wichtig bei Leberzirrhose, bei der eine Transplantation erforderlich ist.

Gedr

sich
Amn
anlaß
mitte

besch
Amn
erneu

welch
gewic
das M
stimm
lich,
derse
Groß

system
den A
zum
Buty
Es ge
löslich
halten

finden
stellen
schen
geeign

dauer
höher

lösung
durch
nicht.

Mitteilung über Inulin (II)

Von

Leopold Schmid und Gerhard Bilowitzki

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1926)

Die nach Berichten 58, p. 1966, gemachte Beobachtung, daß sich die lösende Wirkung des verflüssigten, absolut trockenen Ammoniaks auf Inulin, Lichenin und Stärke erstreckt, veranlaßte uns zu einer systematischen Suche nach weiteren Lösungsmitteln und dies aus zwei Gründen:

Erstens war es erstrebenswert, den in Berichten 58, p. 1968, beschriebenen Befund, daß das Polysacharid Inulin im flüssigen Ammoniak auf einen Komplex $C_{12}H_{22}O_{11}$ schließen läßt, durch erneutes Beweismaterial zu erhärten.

Zweitens wäre es interessant, ein Lösungsmittel zu finden, in welchem sich Stärke so reichlich löst, daß man daran Molekulargewichtsbestimmungen vornehmen könnte. Denn bei den Versuchen, das Molekulargewicht der Stärke im flüssigen Ammoniak zu bestimmen, war einerseits die geringe Löslichkeit der Stärke hinderlich, verläßliche Zahlen für das Molekulargewicht zu ermitteln, andererseits fiel die Stärke mit dem ausfrierenden Ammoniak zum Großteil mit aus.

Zunächst fanden wir, daß die nahe Verwandtschaft, vom rein systematischen Standpunkt aus betrachtet, zwischen Ammoniak und den Aminen auch in der Löslichkeit gegenüber den Kohlenhydraten zum Ausdruck kommt; denn wie Ammoniak, so wirken auch das Butylamin und vor allem das Piperidin lösend auf diese Körper. Es gelingt schon in der Kälte, Lösungen von Inulin und wasserlöslicher Stärke in Butylamin und auch in Piperidin zu erhalten; reichlicher lösen sich diese Substanzen in der Wärme.

Wir waren jedoch bestrebt, noch andere Lösungsmittel zu finden und versuchten in Phenol Lösungen von Inulin herzustellen, da uns dieses Lösungsmittel wegen seiner hohen kryoskopischen Konstante zu Molekulargewichtsbestimmungen hervorragend geeignet erschien.

Wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes des Phenols dauert es sehr lange Zeit, Inulin in Lösung zu bringen. Bei höheren Temperaturen gelingt dies jedoch in wenigen Minuten.

Wir möchten bemerken, daß die Substanzen nach ihrer Auflösung wieder zurückgewonnen wurden, um zu sehen, ob sie durch den Lösungsvorgang eine Veränderung erfahren hatten oder nicht. Als Kriterium hiefür benutzten wir das Drehungsvermögen;

dabei konnten wir feststellen, daß das Inulin, welches aus der bei Wasserbadtemperatur bereiteten Phenollösung zurückgewonnen worden war, das gleiche Drehungsvermögen zeigte, wie das ursprüngliche Inulin.

Ebenso überzeugten wir uns davon, daß das Inulin aus der Piperidinlösung, die beim Siedepunkt des Piperidins bereitete worden war, unverändertes Drehungsvermögen zeigte.

Dann möchten wir noch ergänzend zu der in Berichten, 58, p. 1968, veröffentlichten Arbeit »Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen mit flüssigem Ammoniak« bemerken, daß das Inulin, welches aus der wasserfreien Ammoniaklösung zurückgewonnen worden war, als unverändert befunden wurde, soweit man das aus dem Drehungsvermögen schließen darf.

Von diesen Lösungsmitteln zogen wir das Phenol zunächst in den Kreis unserer Betrachtungen, schon deswegen, weil die Bestimmungen in Phenol in einem bequemen Temperaturbereich auszuführen sind, ferner weil die Konstante des Phenols eine ganz beträchtliche ist.

Überraschenderweise stehen die auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse in einem erstaunlichen Gegensatz zu den in der Ammoniaklösung gefundenen Zahlen. Denn die Erniedrigungen waren so klein, daß man gegenüber dem Schmelzpunkt des reinen Phenols keinen größeren Unterschied feststellen konnte, als es den Ablesefehlern entsprechen würde.

Aus diesen mehrfach wiederholten Befunden ging eindeutig hervor, daß eine auflockernde Wirkung des Phenols auf den Komplex des Polysacharides Inulin, wie es im festen Zustand vorliegt, nicht zu bestehen scheint.

Über die Versuche mit Piperidin und Butylamin hoffen wir demnächst berichten zu können.

Versuchsteil.

Das verwendete Phenol wurde durch mehrmalige Destillation unter vollständigem Feuchtigkeitsausschluß gereinigt. Zur Bereitung der Phenollösungen wurde ausschließlich das bei 183° übergehende Phenol verwendet.

Das Inulin, das wir verwendeten, war von Kahlbaum bezogen. Zur Sicherheit unterwarfen wir es einem weiteren Reinigungs- und Trocknungsverfahren, wie es von Irvine und Steele, J. Chem. Soc., 117, 1476, 1482 (1920), beschrieben ist. Wir schüttelten das Inulin erst mit 50-, dann mit 80- und mit 96prozentigem Alkohol und schließlich mit absolutem Alkohol und absolutem Äther. Dann trockneten wir das Inulin im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz.

Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol.

Die Bestimmungen wurden in einem Eijkmann-Apparat ausgeführt. Da zur Lösung des Inulins höhere Temperaturen erforderlich

waren, als sie im Bereich unseres Thermometers gelegen waren, mußten wir die Substanz bei abgehobenem Thermometer 10 Minuten in der Wärme behandeln. Während dieser Zeit wurde der Apparat mit Chlorcalciumverschluß versehen. Um ganz sicher zu gehen, daß während dieser Zeit keine Gefrierpunktsänderung eintritt, wurden in einem zweiten Apparat die gleichen Manipulationen vorgenommen wie an demjenigen, in welchem die Bestimmungen ausgeführt wurden, nur mit dem Unterschied, daß im zweiten Apparat kein Inulin eingewogen war.

Da nach Bestimmen des Phenolschmelzpunktes beim Herausnehmen des Thermometers immer kleine Phenolmengen haften blieben, so schien es zweckmäßig, die Phenolmenge erst nach ausgeführter Bestimmung zu wägen.

Wir überzeugten uns auch, daß der Gefrierpunkt der phenolischen Inulinlösung durch Tage hindurch bei eingesetztem Thermometer unverändert bleibt, wobei am ersten Tag Ablesungen von zwei zu zwei Stunden vorgenommen wurden. Durch blinde Bestimmungen wurde festgestellt, daß ein Öffnen des Gefriergefäßes bis zu 15 Sekunden keine Änderung des Schmelzpunktes hervorruft.

Tabelle I gibt die Messungen an Acetanilid als Testsubstanz.

Tabelle II gibt einige an Inulin vorgenommenen Messungen.

Tabelle I.

Einwage Acetanilid	Einwage Phenol	Beobachtete Erniedrigung Δ	Mol. Gew. ber.	Mol. Gew. gef.
I. 0·0475 g	10·247 g	0·258°	135	132
II. 0·0869 g	11·303 g	0·460°	135	125
III. 0·1734 g	10·865 g	0·890°	135	129

Tabelle II.

Einwage Inulin	Einwage Phenol	Beobachtete Erniedrigung Δ	
I. 0·0065 g	12·375 g	0°	0° (nach 24 Stunden).
II. 0·0042 g	10·345 g	0°	0° (» 24 »).
III. 0·0102 g	11·762 g	0·01°	0·01° bis 0·015° (nach 24 Stunden).
IV. 0·0538 g	11·865 g	0·01°	0·01° bis 0·015° (» 24 »).
V. 0·1342 g	14·315 g	0·01°	0·01° (nach 24 Stunden).

Polarisationen.

1. Inulin aus Ammoniak.

Ammoniak wurde in der l. c. beschriebenen Weise unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß kondensiert, über Natrium

entwässert und vom Natrium abdestilliert. In diesem Destillat brachten wir 0·9873 g in Lösung und ließen es zwei Stunden stehen. Nach dieser Zeit wurde das Ammoniak abdestilliert und das Inulin nach der von Irvine gegebenen Vorschrift sorgfältig quantitativ aufgearbeitet und bei 100° im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Wir gewannen auf diese Weise 0·9798 g Inulin zurück, was einer fast quantitativen Ausbeute gleichkommt.

Spez. Drehung. Konz.: 0·3138 g in 14·7310 g Wasser im 1 dm-Rohr:

$$-0·81^{\circ}, [\alpha]_D^{17} = -38·16^{\circ}.$$

2. Inulin aus der bei 100° bereiteten Phenollösung.

Wir lösten durch Behandeln am siedenden Wasserbad 0·7143 g Inulin in überschüssigem Phenol. Aus der Phenollösung wurde das Inulin durch Alkohol ausgefällt. Es war hiezu eine sehr große Menge Alkohol erforderlich, da sonst das Inulin äußerst schlecht zu filtrieren war und auch nicht alles Inulin abgeschieden wurde. Dann wurde das Inulin durch Schütteln mit Alkohol und Äther gereinigt und bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei schließlich 0·7084 g Inulin zurückgewonnen wurden, was gleichfalls einer fast quantitativen Ausbeute gleichkommt.

Spez. Drehung. Konz.: 0·4545 g Inulin in 50 cm³ Wasser im 1 dm-Rohr:

$$-0·35^{\circ} [\alpha]_D^{17} = -38·39^{\circ}.$$

3. Inulin aus der bei 180° bereiteten Phenollösung.

Ebenso bereiteten wir eine Lösung von Inulin in Phenol, diesmal aber nahe dem Siedepunkt des Phenols. Es lösten sich in viel kürzerer Zeit unter fortwährendem Schütteln 0·4321 g Inulin in überschüssigem Phenol. Aus der Phenollösung wurde das Inulin in gleicher Weise wie bei 2 zurückgewonnen, wobei wir 0·4303 g Inulin zurückgewinnen konnten, was ebenso einer fast quantitativen Ausbeute gleichkommt.

Spez. Drehung. Konz.: 0·2775 g Inulin in 15·2240 g Wasser im 1 dm-Rohr:

$$-0·68^{\circ} [\alpha]_D^{18} = -37·43^{\circ}.$$

4. Inulin aus der Piperidinlösung.

Wir lösten 0·3421 g Inulin in 5 g Piperidin, das über Natrium getrocknet und im Vakuum destilliert war. Schon bei Temperaturen unter 100° ging alles Inulin in Lösung. Wir erhitzen die Lösung noch bis zum Siedepunkt des Piperidins und ließen einige Zeit stehen. Dann wurde das Piperidin im Vakuum abgedampft und das zurückbleibende Inulin in der mehrfach beschriebenen Weise durch Schütteln mit Alkohol und Äther gereinigt und schließlich bei 100°

im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wir gewannen 0·3396 g Inulin zurück, was wieder einer fast quantitativen Ausbeute gleichkommt.

Spez. Drehung. Konz.: 0·1704 g Inulin in 15·012 g Wasser im 1 dm-Rohr:

$$-0·43^{\circ} [\alpha]_D^{17} = -38·23^{\circ}.$$

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht über die vorgenommenen Drehungen.

Tabelle IV.

Ursprüngl. Inulin	Inulin aus NH ₃	Inulin aus Phenol bei 100°	Inulin aus Phenol bei 180°	Inulin aus Piperidin
-38·45°	-38·16°	-38·39°	-37·43	-38·23°

Hilfe
studie
die z
wurde
und M
leicht
Osotri
ein. A
schein
wurde
geföh
bestim

unters
stätige
es sic
schon
weing
mit Zi
körper
Mögli
kupplu
z. B. 1
2

Doppe
in ein
durchg
I
kern' b

1
2
1 p-Nitro
3

Über die Nitrierung von Phenyl- und Naphthyl-1,2,4-triazolen

Von

Franz Hernler und Fritz Matthes †

(VI. Mitteilung »Über Triazole« von Karl Brunner und Mitarbeitern)

(Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck,
Vorstand: Prof. Philippi)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dezember 1926)

In einer Reihe von Arbeiten wurden am hiesigen Institut mit Hilfe der Brunner'schen Triazolsynthese¹ 1,2,4-Triazolderivate studiert. Die vorliegende Abhandlung berichtet über die Versuche, die zur Nitrierung von Phenyl- und Naphthyltriazolen angestellt wurden. Bis jetzt wurden² in der Literatur noch keine Nitrophenyl- und Nitronaphthyltriazole beschrieben, nur Pechmann³ führte zur leichteren Oxydation des Phenyls bei der Darstellung des freien Osotriazols in die Phenylsotriazolkarbonsäure eine Amidogruppe ein. Arbeiten zur Ermittlung der Eintrittsstelle der Nitrogruppe scheinen in der Literatur überhaupt nicht auf. Das genaue Studium wurde am Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 mit dem Ziele durchgeführt, die Eintrittsstelle der Nitrogruppe möglichst eindeutig zu bestimmen.

Weist schon die glatte Durchführbarkeit der Reaktion in allen untersuchten Fällen auf die Bildung von Nitrokörpern hin, so bestätigen dies auch die Eigenschaften der gebildeten Produkte. Daß es sich dabei um aromatisch gebundene Nitrogruppen handelt, geht schon daraus hervor, daß durch Zinnoxidulnatron in verdünnter weingeistiger Lösung ein Azokörper gebildet wird, durch Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure der entsprechende Amidokörper entsteht. Diese Ansicht wurde noch verstärkt durch die Möglichkeit der leicht durchführbaren Diazotierung und der Verknüpfung des so entstandenen Diazokörpers zu einem Azofarbstoff, z. B. mit R-Salz.

Zur besseren Charakterisierung wurden auch verschiedene Doppelsalze der Nitrokörper und von den Amidokörpern außerdem in einer Anzahl von Fällen die Azetylierung und Benzoylierung durchgeführt.

Leider konnte die Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Benzolkern bisher nicht eindeutig ermittelt werden, da einerseits die in

¹ Brunner, M. f. Ch., 1915, Bd. XXXVI, p. 530.

² Mit Ausnahme des von C. Gastaldi (C. 1924, I, 1930) erwähnten 1-*p*-Nitrophenylmethyloxytriazols.

³ Pechmann, Ann. Chem. Pharm., Bd. 262, p. 317.

der Literatur aufscheinende¹ leichte Oxydierbarkeit des Phenyls in N-phenylsubstituierten 1,2,4-Triazolen mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung am Nitrophenyl-1-dimethyltriazol-1,2,4 nicht bestätigt werden konnte, anderseits die mit den drei isomeren Nitrophenylhydrazinen und Diazetamid nach der Brunner'schen Synthese ausgeführten Versuche lediglich zum *m*-Nitrophenyldimethyltriazol — allerdings auch nur mit einer Ausbeute von 0·6% — führten, das aber mit dem durch Nitrierung erhaltenen Nitrophenyldimethyltriazol nicht übereinstimmte und auch der Ersatz der Amidogruppe nach der Sandmeyer-Gattermann'schen Reaktion, zum Beispiel durch Brom, nicht gelang, so daß ein Vergleich mit dem aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diazetamid erhaltenen *p*-Bromphenyldimethyltriazol nicht möglich war.

Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt, und hoffe ich, in nächster Zeit darüber ein positives Resultat mitteilen zu können.

Experimentelles.

Darstellung des Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Zu einer erkalteten Lösung von 20 g Kaliumnitrat in 34 cm³ konz. Schwefelsäure (spez. Gewicht 1·839) werden partienweise 10 g gepulvertes Phenyldimethyltriazol zugegeben, die Temperatur dabei immer unter 65° gehalten und nach vollständiger Lösung noch 25 Minuten am Wasserbad auf 65° erwärmt. Nach dem Erkalten wird die gelb gefärbte Lösung in 200 cm³ Wasser eingegossen, von einem geringen Rückstand abfiltriert und mit einer Lösung von 70 g kalzinierter Soda in 500 cm³ Wasser fast vollständig neutralisiert. Nach längerem Stehen wird das Nitroprodukt abgesaugt, zur Reinigung in heißem 96prozentigem Alkohol gelöst und in heißes Wasser einfiltriert. Nach dem vollständigen Auskrystallisieren wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Es wurden 9·36 g Nitrokörper, entsprechend einer Ausbeute von 74·73%² erhalten. Die nadelförmigen Krystalle besitzen gelbe Farbe, sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Säuren und heißem Wasser. Durch Fehling'sche Lösung und schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung werden sie selbst am kochenden Wasserbad nicht verändert. Bei 9 mm Druck und 160° Badtemperatur sublimieren sie zu langen, fast farblosen, durchsichtigen Krystallen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 149°.

4·615 mg: 9·288 mg CO₂, 2·014 mg H₂O. (Nach Pregl.)

2·483 mg (703 mm, 19·5° C): 0·593 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NO₂: 55·02% C, 4·62% H, 25·69% N.

Gef.: 54·89% C, 4·88% H, 25·86% N.

¹ Andreocci, Ber. d. deutschen chem. Ges., XXV. (1892), p. 227.

² In bezug auf die theoretisch berechnete Menge wie auch bei den folgenden Berechnungen.

Pikrat des Nitrokörpers.

Die ätherische Lösung des Nitrokörpers wird mit einer gesättigten, ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, die gelbgefärbten, nadelförmigen Krystalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Pikrat schmilzt bei 141 bis 142°, ist leicht löslich in Alkohol und krystallisiert aus heißem Wasser in blättchenförmigen Krystallen. Ausbeute 70%.

3.098 mg (697 mm, 14° C): 0.625 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃.NO₂.C₆H₃N₃O₇: 21.93% N.

Gef.: 22.04% N.

Platinchloriddoppelsalz des Nitrokörpers.

Die salzsaure Lösung des Nitrokörpers mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, scheidet nach einigem Stehen die Doppelverbindung in orangegelben Krystallnadeln ab, die abgesaugt und im Vakuum über Kalk getrocknet werden. Ausbeute 59%. Zersetzungspunkt bei 270°.

4.707 mg (705 mm, 17° C): 0.558 cm³ N. (Nach Pregl.)

4.732 mg nach dem Veraschen: 1.101 mg Pt. (Nach Pregl.)

Ber. für (C₁₀H₁₀N₃.NO₂.HCl)₂PtCl₄: 13.24% N, 23.07% Pt.

Gef.: 12.96% N, 23.27% Pt.

Darstellung des Azokörpers.

(Durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnoxidulnatron.¹)

In eine heiße, wässrige Lösung von 1.5 g Ätznatron und 0.9 g Zinnchlorür wird eine alkoholische Lösung von 0.7 g Nitrokörper eingetragen und eine Stunde am Wasserbad erwärmt. Mit dem Abdunsten des Alkohols scheidet sich am Boden des Kolbens ein Öl ab, in der überstehenden Flüssigkeit hingegen erscheinen gelbe Krystallnadeln von unverändertem Nitrokörper. Das durch Dekantation erhaltene Öl wird in wenig heißem Alkohol gelöst und in heißes Wasser eingefiltriert, wobei sich der Azokörper in goldgelben, seidenglänzenden Krystallnadeln abscheidet. Nach nochmaligem Umkrystallisieren und Trocknen im Vakuum lag der Schmelzpunkt bei 158°. Ausbeute 67%.

1.997 mg (705 mm, 20° C): 0.553 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃.N=N.N₃H₁₀C₁₀: 30.11% N.

Gef.: 29.92% N.

Darstellung des Amidokörpers.

(Durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinn und konz. Salzsäure.)

Zu einem Gemenge von 4 g Nitrokörper und 7.2 g granuliertem Zinn werden nach und nach 24 cm³ konz. Salzsäure

¹ Witt, Ber. d. deutschen chem. Ges. 18 (1885), p. 2912.

(spez. Gewicht 1·19) zugegeben und bis zur Lösung des Zinns am Wasserbad erwärmt, die hellgelbe Lösung zur Trockene eingedampft und nach dem Lösen des Rückstandes in viel heißem Wasser das Zinn quantitativ mit Schwefelwasserstoff entfernt. Nach starkem Einengen der Lösung wird der Amidokörper mit konzentrierter Sodalösung ausgefällt, gesättigte Kochsalzlösung zur Verminderung der Löslichkeit zugegeben und nach längerem Stehen abgesaugt. Durch Ausäthern des Filtrats kann noch etwas Base gewonnen werden. 4 g Nitrokörper gaben 3·2 g Amidokörper, entsprechend einer Ausbeute von 90%. Der so erhaltene Amidokörper ist gelbgrau gefärbt, aus Äther krystallisieren grün schillernde, sternchenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 183°. Er ist leicht löslich in Säuren und Alkohol, ziemlich schwer in Äther. Bei 10 mm Druck auf 160 bis 180° erhitzt, wird der Amidokörper in rein weißen Krystalldrusen erhalten.

2·335 mg: 5·462 mg CO₂, 1·299 mg H₂O. (Nach Pregl.)

2·878 mg (717 mm, 22° C): 0·783 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NH₂: 63·79% C, 6·42% H, 29·78% N.

Gef.: 63·79% C, 6·22% H, 29·69% N.

Pikrat des Amidokörpers.

Die ätherische Lösung der sublimierten Base mit einer gesättigten, ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, scheidet das Pikrat in Form eines gelben Niederschlages ab, der abgesaugt, mit Äther gewaschen, nach dem Trocknen im Vakuum einen Schmelzpunkt von 177° zeigt. Ausbeute 65%.

2·865 mg (709 mm, 24·5° C): 0·636 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NH₂·C₆H₃N₃O₇: 23·51% N.

Gef.: 23·76% N.

Platinchloriddoppelsalz des Amidokörpers.

Die salzsaure Lösung des Amidokörpers mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, scheidet erst nach längerem Stehen schön ausgebildete, feine Krystallnadeln von rötlichgelber Farbe ab. Ausbeute 60%. Zersetzungspunkt bei 250°.

5·634 mg (713 mm, 22° C): 0·730 cm³ N. (Nach Pregl.)

5·623 mg nach dem Veraschen: 1·382 mg Pt. (Nach Pregl.)

Ber. für (C₁₀H₁₀N₃·NH₂·HCl)₂·PtCl₄: 14·25% N, 24·82% Pt.

Gef. 14·11% N, 24·58% Pt.

Azetylierung des Amidokörpers.

Zu einer alkoholischen Lösung von Essigsäureanhydrid werden 0·5 g Amidokörper gegeben, am Wasserbad stark eingeeengt, nach dem Versetzen mit Methylalkohol am Rückflußkühler gekocht und bei der Temperatur des kochenden Wasserbades bei 12 mm Druck

abdestilliert. Zurück bleibt ein braunes Öl, das auf keine Weise in den krystallisierten Zustand gebracht werden konnte. Es wurde in Essigsäure gelöst, mit Sodalösung übersättigt und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, der Salzlückstand mit Chloroform extrahiert und nach dem Abdestillieren desselben wieder ein braunes Öl erhalten, das zu krystallisieren vergeblich versucht wurde.

Ein Teil dieses Öles wurde im Extraktionsapparat 48 Stunden mit Äther, in dem das Azetylprodukt sehr schwer löslich ist, behandelt und eine geringe Menge gelblicher Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 91 bis 93° zeigten.

2.079 mg (707 mm, 20° C): 0.408 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃.N.(OCCH₃)₂: 20.540% N.

Ber. für C₁₀H₁₀N₃.NH.OCCH₃: 24.340% N.

Gef.: 21.270% N.

Ein anderer Teil dieses Öles wurde im Vakuum zu destillieren versucht und dabei farblose Tropfen erhalten, die beim Abkühlen wohl fest, aber nicht krystallinisch wurden und selbst nach jahrelangem Stehen im Vakuum dasselbe glasige Aussehen beibehielten. Im Halse des Fraktionierkolbens setzten sich geringe Mengen von Krystallen eisblumenartig ab, die bei 109 bis 116° schmolzen.

Pikrat des Azetylproduktes.

Die essigsäure Lösung des öligen Azetylproduktes wird mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt und das abgeschiedene Pikrat wiederholt in Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt. Nach dem Trocknen zeigten die gelben, nadelförmigen Krystalle einen Schmelzpunkt von 196°.

3.112 mg (708 mm, 18° C): 0.601 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃.NH.OCCH₃.C₆H₃N₃O₇: 21.350% N.

Gef.: 21.110% N.

Benzoylierung des Amidokörpers.

0.3 g sublimierter Base werden in 15 g Natronlauge (15%) suspendiert, 1.3 g Benzoylchlorid zugesetzt und bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches geschüttelt, nach längerem Stehen die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Ihre alkoholische Lösung wird am Rückflußkühler gekocht und nach dem Verdünnen mit Wasser wird alles Flüchtige mit Wasserdampf abgetrieben. Nach häufiger Wiederholung dieser Reinigung wurde das Benzoylprodukt durch Verdünnen der heißen alkoholischen Lösung mit heißem Wasser und sehr langsames Abkühlen in feinen, langen, weißen Krystallnadeln erhalten, die nach dem Absaugen und Trocknen einen Schmelzpunkt von 88 und 90° zeigten. Ausbeute an reinem Produkt 22%. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

2·814 mg (711 mm, 21° C): 0·491 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NH·OC·C₆H₅: 19·17% N.

Gef.: 18·92% N.

Diazotierung des Amidokörpers und Kupplung des Diazokörpers mit R-Salz.

Die wässrige Lösung von 0·5 g sublimierter Base in 0·293 g Salzsäure (wasserfrei) wird mit einer Lösung von 0·204 g Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert, die Diazolösung zu einer Lösung von 0·925 g R-Salz, 0·62 g wasserfreier Soda in 15 cm³ Wasser zugegeben. Die Ausscheidung des rot gefärbten Farbstoffes wird durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung vervollständigt, abfiltriert und am Tonteller abgepreßt. Ausbeute 84%. Zur Reinigung wird in Wasser gelöst und mit einer Mischung von Äther und Alkohol wiederholt ausgefällt. Der Farbstoff ist intensiv rot gefärbt, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther unlöslich.

4·712 mg (705 mm, 21° C): 0·560 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃N = NC₁₀H₄(SO₃Na)₂OH: 13·18% N.

Gef.: 12·79% N.

Die angestellten Färbeversuche ergaben, daß Baumwolle weder in alkalischer Lösung, noch nach dem Beizen mit Türkischrotöl, Aluminiumsulfat und Bleiazetat gefärbt wurde, während Schafwolle bei einer Färbung mit 2½% Farbstoff in saurem Bad lebhaft rot gefärbt wurde, welche Farbe beim Behandeln mit saurer Bichromatlösung in braungelb umschlug und bei Seide schön goldgelb auf die Faser zog.

Darstellung von Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Der Ersatz der Amidogruppe durch Brom gelang weder nach der alten Sandmeyer'schen, noch nach der von Gattermann modifizierten Reaktion.

Hingegen konnte das Bromphenyldimethyltriazol nach der Brunner'schen Synthese aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diazetamid dargestellt werden.

Zu diesem Zwecke wurden 4·5 g *p*-Bromphenylhydrazin in zwölfprozentiger Essigsäure gelöst und 3·7 g Diazetamid zugegeben. Das Gemisch wurde in einem mit Kugelventil verschlossenen Kolben zwölf Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die von einem braunen Öl abdekantierte Flüssigkeit schied bei längerem Stehen braune Krystalle ab, die abfiltriert und mehrmals durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt wurden. Die so erhaltenen, schwach gelbgefärbten Krystalle, deren Menge 0·2 g betrug, zeigen einen Schmelzpunkt von 160 bis 161° und stimmen mit dem von Kölsing und Tafel¹

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 25 (1892), p. 1555.

beschriebenen Azetylparabromphenylhydrazin in ihren Eigenschaften und im Schmelzpunkt überein, während Michaelis¹ dafür einen Schmelzpunkt von 167° angibt.

3·893 mg (710 mm, 19° C): 0·432 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für BrC₆H₄NHNHCOCH₃: 12·23% N.

Gef.: 12·12% N.

Das Filtrat von diesen Krystallen wurde unter Erhitzen auf dem Wasserbad der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei sich im Destillierkolben reichlich weiße Krystalle neben geringen Mengen eines braunen Öls abschieden. Diese Krystalle schmelzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 104 bis 105° und sind daher unverändertes *p*-Bromphenylhydrazin. Bei weiterem Destillieren verschwinden die noch vorhandenen Krystalle unter Bildung eines braunen Öls durch Hydrazidbildung. Dieses Öl wird mit dem oben erhaltenen vereinigt, in Salzsäure (spez. Gewicht 1·1) gelöst, eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, mit Natronlauge übersättigt, mit überschüssiger Fehling'scher Lösung versetzt, zwei Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt und das gebildete Brombenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Soda alkalisch gemacht und am Wasserbad abgedampft. Der feingepulverte Salzurückstand wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht, dieser verdampft, der so erhaltene Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen desselben blieb ein gelbgefärbtes Öl, das nach 24stündigem Stehen krystallinisch erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (Kochpunkt 45 bis 55°) wird das Bromprodukt in farblosen Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 92 bis 93° erhalten. Ausbeute 10%.²

5·923 mg (713 mm, 22° C): 0·899 cm³ N. (Nach Pregl.)

6·640 mg: 4·928 mg AgBr. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃Br: 16·67% N, 31·71% Br.

Gef.: 16·47% N, 31·58% Br.

Die ätherische Lösung dieser Krystalle mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, gibt eine gelbe Krystallfällung, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet, bei 163 bis 165° schmilzt.

4·776 mg (712 mm, 21° C): 0·753 cm³ N. (Nach Pregl.)

8·952 mg: 3·555 mg AgBr. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃Br·C₆H₃N₃O₇: 17·54% N, 16·61% Br.

Gef.: 17·15% N, 16·90% Br.

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 26 (1893), p. 2191.

² Ob das Produkt mit dem 1*p*-Bromphenyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazol identisch ist, das C. Gastaldi auf anderem Wege (C. 1924, I, 1929, Gazz. chim. 53, 629) erhielt, konnte nicht sichergestellt werden.

Um die Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Phenyltrimethyltriazol zu ermitteln, wurden noch nach der Brunner'schen Triazolsynthese mehrere Versuche mit den drei isomeren Nitrophenylhydrazinen angestellt. Im Laufe dieser Arbeiten mußte festgestellt werden, daß dabei als Hauptreaktion nicht die Bildung von Triazolen vor sich geht, sondern lediglich Hydrazidbildung eintritt. Die Arbeitsweise war im wesentlichen dieselbe, wie bei der Darstellung des *p*-Bromphenyltrimethyltriazols beschrieben wurde, nur wurden die Versuche unter mehrmaliger Änderung der Konzentrationen angestellt.

So wurde aus dem *p*-Nitrophenylhydrazin nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure, Lösen der Krystalle in heißem Alkohol und Einfiltrieren in heißes Wasser schließlich mit einer Ausbeute von 50% *p*-Nitrophenylhydrazid der Essigsäure vom Schmelzpunkt 206 bis 207° erhalten, das mit dem von Freund und Haase¹ aus Methyl-*p*-nitrophenyloxybiazolon erhaltenem Azetyl-*p*-Nitrophenylhydrazin im Schmelzpunkt (205°) und sonstigem Verhalten übereinstimmte.

2·931 mg (705 mm, 19° C): 0·579 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für NO₂·C₆H₄NH·NH·OC·CH₃: 21·54% N.

Gef.: 21·41% N.

Aus *m*-Nitrophenylhydrazin und Diazetamid wurde mit einer Ausbeute von 55% ebenfalls das *m*-Nitrophenylhydrazid der Essigsäure vom Schmelzpunkt 155° erhalten, das in seinen Eigenschaften mit dem von Bischler und Brodsky² dargestellten Monoazetylmetanitrophenylhydrazin übereinstimmt, wenn auch von ihnen ein Schmelzpunkt von 145° angegeben wird.

3·123 mg (711 mm, 19° C): 0·612 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für NO₂·C₆H₄·NH·NH·OC·CH₃: 21·54% N.

Gef.: 21·40% N.

Neben dem Hydrazid konnte, allerdings nur in einer Ausbeute von nicht ganz 1%, ein nach dem Umlösen aus heißem Wasser in hellgelben Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 128° erhalten werden, dessen Stickstoffgehalt dem eines Nitrophenyltrimethyltriazols entspricht.

3·195 mg (706 mm, 21° C): 0·760 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₂N₃(CH₃)₂·C₆H₄·NO₂: 25·69% N.

Gef.: 25·63% N.

Mit *o*-Nitrophenylhydrazin und Diazetamid wurden neben geringen Mengen eines unbekannten Körpers, der aber sicher kein Triazol war, mit einer Ausbeute von 41% ebenfalls das Hydrazid

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 26 (1893), p. 1316.

² Ebenda, 22 (1889), p. 2810.

der Essigsäure erhalten, das in seinen Eigenschaften und seinem Schmelzpunkt von 142° mit dem von Bischler¹ beschriebenen und aus salzsaurem *o*-Nitrophenylhydrazin, Natriumazetat und Eisessig erhaltenen Azetylprodukt übereinstimmt.

3.214 mg (708 mm, 20° C): 0.635 cm^3 N. (Nach Pregl.)

Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$: 21.54% N.

Gef.: 21.44% N.

In der Annahme, daß der negative Charakter der Nitrogruppe die Triazolbildung verhindere, wurde die Reaktion auch mit *p*-Amidophenylhydrazin versucht. Um einer Azetylierung der Amidogruppe durch das Diazetamid vorzubeugen, wurde nicht das freie Amidophenylhydrazin, sondern das *p*-Azetylamidophenylhydrazin zur Reaktion verwendet. Dabei zeigte es sich jedoch, daß dieses, ebenso wie sein essigsaures Salz beim Erwärmen auf dem Wasserbad bereits vor dem Beginn der Triazolbildung vollständig zer setzt wird.

Desgleichen blieben Versuche, den Triazolring im Amidophenyldimethyltriazol nach den Angaben von Andreocci und Castoro² mit Natrium und abs. Alkohol zu sprengen und auf diese Weise zu einem Phenylendiamin zu gelangen, ergebnislos.

Nach Andreocci³ soll bei phenylsubstituierten Triazolen durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung die Phenylgruppe zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Bei der Behandlung des Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei der Temperatur des kochenden Wasserbades blieb es unverändert, wie nach der Sublimation im Vakuum am Schmelzpunkt 149 bis 150° , am Stickstoffgehalt, durch die Überführung in den Amidokörper und dessen Diazotierung und Kupplung mit R-Salz erkannt werden konnte.

2.275 mg (706 mm, 14° C): 0.529 cm^3 N. (Nach Pregl.)

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3 \cdot \text{NO}_2$: 25.69% N.

Gef.: 25.72% N.

Eine analoge Arbeit »Über Nitro- und Amido-1-phenyl-3, 5-diäthyl-1, 2, 4-triazol« wurde am hiesigen Institut von Herrn Fritz Matthes durchgeführt, über die im folgenden kurz berichtet werden soll. Er führte die Nitrierung teils mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure, teils mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure, in beiden Fällen mit einer ungefähren Ausbeute von 75% durch, indem er in das Nitrierungsgemisch bei einer Höchsttemperatur von 75° das Phenyl-diäthyltriazol tropfenweise eintrug, auf dem Wasserbad noch einige Zeit erwärmte und nach

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 22 (1889), p. 2804.

² Chem. Zentralblatt, 1897, I., p. 89.

³ Andreocci, Ber. d. deutschen chem. Ges., XXV. (1892), p. 227.

dem Eingießen in Wasser durch Neutralisation der überschüssigen Säure mit Soda den Nitrokörper ausfällt. Aus verdünntem Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, zeigen die fast weißen Krystalle einen Schmelzpunkt von 105 bis 106°. Durch Sublimation im Vakuum bei 15 mm und 117° Badtemperatur wurde der Nitrokörper in weißen Krystalldrusen erhalten.

Ber. für $C_2N_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$: 58·59% C, 5·73% H, 22·76% N.

Gef.: 58·24% C, 5·90% H, 22·69% N.¹

Durch Reduktion des Nitrophenyldiäthyltriazols mit granuliertem Zinn und konz. Salzsäure fällt er nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff den Amidokörper mit Sodalösung aus und erhielt ihn durch Umlösen aus heißem Wasser in langen, weißen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 119 bis 120° in einer Ausbeute von 57%.

Ber. für $C_2N_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$: 66·62% C, 7·46% H, 25·92% N.

Gef.: 66·30% C, 7·61% H, 25·94% N.

Darstellung des Benzoylproduktes.

Zu 15 cm³ einer kalt gesättigten Lösung der freien Base werden 3 g Benzoylchlorid und bis zur alkalischen Reaktion Natronlauge zugegeben, eine Stunde in der Schüttelmaschine behandelt und nach dem Erkalten der gebildete Krystallbrei abgesaugt. Nach Erhitzen mit Alkohol, Verdünnen mit Wasser und Abtreiben der flüchtigen Produkte mit Wasserdampf wird die wässrige Lösung eingengt und nach dem Erkalten das Benzoylprodukt abfiltriert und getrocknet. Es stellt seidenweiche, weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 161 bis 162° dar.

Ber. für $C_2N_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OCC_6H_5$: 17·50% N.

Gef.: 17·24% N.

Das Platinchloriddoppelsalz wurde erhalten durch Ausfällen der salzsäuren Lösung des Amidokörpers (0·3 g) mit 2 cm³ Platinchloridlösung (10prozentig), Abfiltrieren und Trocknen der gebildeten, prismatischen Krystalle.

Ber. für $(C_{12}H_{14}N_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$: 23·17% Pt.

Gef.: 22·98% Pt.

Das Hydrochlorid des Amidokörpers wurde erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung und Verdampfen des Äthers, wobei schön ausgebildete, büschelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 66 bis 69° abgeschieden wurden.

¹ Genaue Analysenzahlen anzugeben ist nicht möglich, da Herr Matthes inzwischen einer im Kriege zugezogenen Erkrankung erlegen ist.

Wegen Substanzmangel konnte eine weitere Reinigung und Analyse nicht durchgeführt werden.

Herr Oskar Schmidegg hat ebenfalls am hiesigen Institut in seiner Arbeit über »Die Darstellung der Sulfosäure des Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1, 2, 4« die Nitrierung der Sulfosäure vorgenommen, worüber folgendes mitzuteilen wäre:

In die Lösung von 1·2 g des Kalisalzes der Sulfosäure in 4·5 cm³ konz. Schwefelsäure wurden 1·5 g gepulvertes Kaliumnitrat eingetragen, auf dem Wasserbad während einer halben Stunde auf 50 bis 60° erwärmt und in kaltes Wasser eingegossen. Da das Kalisalz der Nitrosulfosäure wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser nicht ausfällbar war, wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht, dieser verdampft, der gelb gefärbte Rückstand in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0·6 g Silbernitrat das Silbersalz der Nitrosulfosäure ausgefällt, abfiltriert, in Wasser suspendiert und mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Abfiltrieren des Silberchlorids wurde zunächst auf dem Wasserbad und dann im Vakuum stark eingeengt und so farblose Krystalle erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisieren an der Luft getrocknet wurden.

Beim Erhitzen auf 120° verlieren sie 5·9% Wasser, entsprechend einem Molekül Krystallwasser.

0·1645 g wasserfreier Substanz (711 mm, 17° C): 28·1 cm³ N.

Ber. für C₂N₃(CH₃)₂·C₆H₃·(SO₃H)·(NO₂): 18·66% N.

Get.: 18·44% N.

Ferner führte Herr Ernst Schubert am hiesigen Institut bei einer Arbeit »Über α-Naphthyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1, 2, 4«¹ eine Nitrierung in folgender Weise durch:

0·5 g α-Naphthyl-1-dimethyl-3,5-triazol wurden partienweise in eine Lösung von 1 g Kalisalpeter in 1·7 g konz. Schwefelsäure eingetragen, eine Stunde auf dem Wasserbad auf 75° erwärmt, hierauf in heißes Wasser eingegossen, filtriert und die freie Säure fast vollständig mit Soda neutralisiert. Das sich dabei zunächst ölig abscheidende Nitroprodukt erstarrte bald. Es wurde reichlich mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und in die konz. Lösung kaltes Wasser eingegossen, die krystallinische Masse fein zerrieben und mit viel Wasser gewaschen. Das so gereinigte, krystallinische Nitroprodukt ist orangegelb gefärbt und schmilzt bei 75 bis 76°.

0·1204 g: 0·2746 g CO₂, 0·0506 g H₂O.

0·1086 g (714 mm, 16° C): 20·2 cm³ N.

Ber. für C₁₄H₁₂N₃·NO₂: 62·66% C, 4·51% H, 20·90% N.

Gef.: 62·20% C, 4·70% H, 20·26% N.

Desgleichen hat Herr Mohamed Ismail Kahlil Arman am hiesigen Institut in seiner Arbeit »Über das β-Naphthyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1, 2, 4«¹ die Nitrierung dieses Triazols durchgeführt. Er

¹ Vgl. die folgende VII. Mitteilung über Triazole von K. Brunner und Mitarbeitern.

bediente sich dabei derselben Arbeitsweise wie Schubert, weshalb auf eine nähere Beschreibung verzichtet werden kann. Der erhaltene Nitrokörper war ebenfalls ein krystallinisches Pulver von orangegelber Farbe mit dem Schmelzpunkt von 85° .

0.1459 g (719 mm, 20° C): 28.1 cm^3 N.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3\cdot\text{NO}_2$: 20.90% N.

Gef.: 20.72% N.

Innsbruck, 13. November 1926.

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Wessely F. und Johne M., Untersuchungen über α -Amino-N-carbonsäureanhydride. IV.

Kailan A. und Melkus K., Über Esterbildung in Äthylenglykol.

Müller W.-J., Über die Stromdichte-Potential-Kurven passivierbarer Metalle, am Beispiel des Eisens dargestellt. (Mit 8 Textfiguren.)

Grüner R., Beneš Z., Schubert E. und Arman M., Zur Kenntnis einiger Triazole und ihrer Abkömmlinge. (VII. Mitteilung über Triazole von K. Brunner und Mitarbeitern.)

Schmid L. und Zentner M., Dehydrierungsversuche am Sitosterin.

Der Pränumerationspreis für den ganzen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« (10 Hefte) beträgt ab Jahrgang 1927 18 Mark.

Die einzelnen Bände I bis inkl. XL, 1880 bis 1919, sind vergriffen. Es kann nur mehr die vollständige Serie dieser Bände samt den dazugehörigen Generalregistern von der Buchhandlungsfirma Mayer & Müller, G. m. b. H., Leipzig, Markgrafenstraße 4—6, bezogen werden.

Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse im Jahre 1927:

10., 17., 24. März

17., 30. Juni

28. April

7., 14. Juli

5., 12., 19. Mai

13., 20., 27. Oktober

3., 10., 17., 24. November

1., 9., 15. Dezember

Die Herren Autoren werden ersucht, ihre Manuskripte so einzurichten, daß ein möglichst raumsparender Satz möglich wird. Insbesondere werden sie ersucht, für die Mitteilung von Analysen und Tabellen Kleindruck vorzuschreiben und den Vergleich von gefundenen und berechneten Prozentzahlen nicht in Tabellenform, sondern in gewöhnlichen Zeilen (z. B. »Gef. C I. 83·35, II. 83·61; H I. 5·27, II. 5·27₀. Ber. f. C₂₇H₂₀ON₂ C 83·44, H 5·20₀«) oder äußerstenfalls in der Form der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft niederzuschreiben. Den Tabellen ist unter Beachtung des Formats der Sitzungsberichte und Monatshefte schon im Manuskript eine Anordnung zu geben, die als Vorlage für einen möglichst raumsparenden Satz dienen kann.

Autorenregister.

REGISTER

Autorenregister.

A.

Airoldi Hieronymus: Siehe Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. 119—149.

B.

Bayer Lilli: Siehe Rollett Alexander und Bayer Lilli.

Bilowitzki Gerhard: Siehe Schmid Leopold und Bilowitzki Gerhard.

Brukl Alfred: Siehe Moser Ludwig und Brukl Alfred.

Brunner Karl und **Medweth** Johann: Beitrag zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes der Brunner'schen Triazolsynthese. 741—746.

Burger Alfred: Siehe Späth Ernst und Burger Alfred.

C.

Cordier Viktor: Über die Einwirkung von Bromlauge auf Harnstoff und Guanidin-derivate. (III. Mitteilung.) 327—339.

D.

Dadieu Armin: Über das elektromotorische Verhalten des Aluminiums. 497—510.

Dischendorfer Otto und **Grillmayer** Hubert: Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie. (III. Mitteilung.) Über das Betulin. 241—249.

— — Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie. (IV. Mitteilung.) Über das Betulin. 419—425

Dömötör Georg: Siehe Kohn Moritz und Dömötör Georg.

Dworzak Rudolf: Beiträge zum Studium der Esterkondensation, beziehungsweise des Austausches funktioneller Gruppen unter dem Einfluß von Aluminium-äthylat. 11—16.

E.

Eckmann Mara: Siehe Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. 119—149.

— Siehe Hölzl Franz.

— Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. 755 u. f.

Evers Herbert: Siehe Hölzl Franz.

— Siehe Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. 119—149.

F.

Fantl Paul: Zinkstaubdestillation des Cholesterins. 251—258.

Fastmann Paul: Siehe Weiß Richard und Fastmann Paul.

Feyertag Erich und **Zellner** Julius: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. (XVII. Mitteilung.) *Rhododendron hirsutum* L. 601—609.

G.

Gabel Walter und **Schmidegg** Oskar: Über Derivate des Phenyltrimethyltriazols. 747—753.

Gärtner Ludwig: Chemische Zusammensetzung der Rotbuchenrinde. 157 u. f.

Gebauer-Fülneegg Erich: Siehe Pollak Jakob und Gebauer-Fülneegg Erich.

— und **Malnič** Erich: Notiz über das 2, 3-Dichlorchinon. 403—404.

— und **Riesenfeld** Franz: Studien über Arylsulfochloride. 185—206.

— und **Riesz** Eugen: Über Chinonschwefelimine. 57—61.

Ginsburg-Getzow Sarah: Chemische Zusammensetzung der Grünerlenrinde. 170 u. f.

Griengl Franz: Siehe Müller Robert, Griengl Franz und Mollang Josef.

Grillmayer Hubert: Siehe Dischendorfer Otto und Grillmayer Hubert.

H.

Halbensteiner Hermann: Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. 119—149.

— Siehe Hölzl Franz.

Hemmelmayer Franz d. Ä. und **Strehly** Josefina: Zur Kenntnis des Skoparins. 379—392.

Hernler Franz und **Matthes** Fritz †: Über die Nitrierung von Phenyl und Naphthyl-1, 2, 4-triazolen. 791—802.

Herzog Maria: Siehe Klemenc Alfons und Herzog Maria.

Hölzl Franz: Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. (I. Mitteilung.) 119—149.

— Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. (II. Mitteilung.) Aliphatische Säuren. Nach Versuchen mit Eckmann Mara, Evers Herbert, Halbensteiner Herman, Meyer Viktor, Muchitsch Matthias und Pirnat Benno. 559—600.

— Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. (III. Mitteilung.) Aliphatische Dicarbon- und aromatische Säuren. 755—783.

Hugetz Marie: Siehe Skrabal Anton und Hugetz Marie.

Huppert Edmund: Über die chemische Zusammensetzung von *Taraxacum officinale*. 681 u. f.

K.

Kabos Magdalene: Siehe Zinkstaubdestillation des Cholesterins von Fantl Paul. 251—258.

Kailan Anton: Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. Die Einwirkung auf stickstoffhaltige organische Verbindungen. 643—658.

— und **Olbrich** Ludwig: Über die Zerfallsgeschwindigkeit von Kaliumpersulfat in wässriger Lösung. 449—484.

— und **Schroth** Josef: Über die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Salz und Schwefelsäure mit Orthophosphorsäuren verschiedener Herstellungsart. 1—10.

— Über die Veresterung der Malonsäure durch glyzerinische Salzsäure. 63—81.

Klapholz Rosalia: Über die chemische Zusammensetzung der *Lactuca sativa*. 687 u. f.

— und **Zellner** Julius: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. (XIV. Mitteilung.) *Oenothera biennis* L. 179—183.

Klemenc Alfons und **Herzog** Maria: Zur Kenntnis der Dissoziationskonstante der Kohlensäure. 405—413.

Knapp Walter: Siehe Weiß Richard und Knapp Walter.

Knie Maria: Über die chemische Zusammensetzung von *Sonchus asper*. 689 u. f.

- Kohn** Moritz und **Dömötör** Georg: Das Verhalten der Pentahalogenphenole zu Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol. XX. Mitteilung über Bromphenole. 207—240.
- und **Zandman** Aron: Darstellung neuer Halogenphenole aus dem *m*-Chlorphenol. XXI. Mitteilung über Bromphenole. 357—377.
- Koller** Georg: Über eine neue Coniinsynthese. 393—396.
- Über die Synthese des *p*-Methoxyephedrins und des *m*-Methoxy-*p*-oxyephedrins. 397—402.
- Kremann** Robert: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. (XVIII. Mitteilung.) Zusammenfassende Betrachtung über die bisherigen Ergebnisse dieser Mitteilungsfolge. 295—306.
- und **Tröster** Andreas: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. (XVII. Mitteilung.) Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Zinks mit Pb, Bi und Cd und des Antimons mit Pb und Bi, sowie des Cadmiums mit Pb und Bi. 285—293.

L.

- Litvay** Oliver: Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol. 553—558.
- Luft** Georg: Die Verteilung der Saponine und Gerbstoffe in der Pflanze. 259—284.
- Luwisch** Breine: Chemische Zusammensetzung der Hollunderrinde. 165 u. f.

M.

- Malnič** Erich: Siehe Gebauer-Fülnegg Erich und Malnič Erich.
- Matthes** Fritz: Siehe Hernler Franz und Matthes Fritz.
- Medweth** Johann: Siehe Brunner Karl und Medweth Johann.
- Melzer** Jakob: Siehe Weiß Richard, Spitzer Armin und Melzer Jakob.
- Meyer** Viktor: Siehe Hölzl Franz.
- Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. 755 u. f.
- Mollang** Josef: Siehe Müller Robert, Griengl Franz und Mollang Josef.
- Moser** Ludwig und **Brinkl** Alfred: Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. (VIII. Mitteilung.) Die Bestimmung des Thalliums als Thallium(I)chromat und seine Trennung von anderen Elementen. 709—725.
- und **Schmidt** Karl: Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. (VII. Mitteilung.) Die Bestimmung von Wolframverbindungen und des metallischen Wolframs durch Destillation im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom. 313—326.
- Muchitsch** Matthias: Siehe Hölzl Franz.
- Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. 755 u. f.
- Müller** Robert, **Griengl** Franz und **Mollang** Josef: Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. (VII. Mitteilung.) Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Silbernitrat in zwölf organischen Lösungsmitteln und Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens. 83—108.

O.

- Olbrich** Ludwig: Siehe Kailan Anton und Olbrich Ludwig.
- Ott** Minna: Siehe Sachs Georg und Ott Minna.

P.

- Pfaff** Fritz: Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. 119—149.
- Pirnat** Benno: Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. 119—149.
- Siehe Hölzl Franz.

- Pollak Jakob und Gebauer-Fülneegg Erich: Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. (III. Mitteilung.) 109—118.
 — — Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. 537—558.
 Pollatschek Otto: Über die chemische Zusammensetzung von *Tragopogon pratensis* L. 691 u. f.
 Puschin A. Nikolai und Vaid Božidar: Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Guajakol enthalten. 529—535.

R.

- Richling Josef: Über die chemische Zusammensetzung von *Cichorium Intybus* L. 695 u. f.
 Riesenfeld Franz: Siehe Gebauer-Fülneegg Erich und Riesenfeld Franz.
 Riesz Eugen: Siehe Gebauer-Fülneegg Erich und Riesz Eugen.
 Rollett Alexander: Über das β -Amyrin aus Manila-Elemiharz. (IV. Mitteilung.) 437—445.
 — und Bayer Lilli: Über die Konstitution des Europyrylens. 447—448.
 Rotter Rautgundis: Über Kondensationen ungesättigter Verbindungen mit Diazomethan. 353—356.
 — Über Kondensationen ungesättigter Verbindungen mit Diazomethan. (II. Mitteilung.) Kondensation von Diazomethan mit CS_2 und Xylochinon. 493—495.

S.

- Sachs Georg und Ott Minna: Präparatives und Analytisches über einige Methylierungsprodukte der Thiosalizylsäure. 415—418.
 Schaudy Elsa: Kondensation von Diazomethan mit CS_2 und Xylochinon. 493—495.
 Schmid Leopold und Bilowitzki Gerhard: Mitteilung über Inulin (II). 785—789.
 — und Stöhr Richard: Über zwei sterinähnliche Körper aus *Asclepias syriaca* L. 433—436.
 Schmidegg Oskar: Siehe Gabel Walter und Schmidegg Oskar.
 Schmidt Karl: Siehe Moser Ludwig und Schmidt Karl.
 Schmidt Oskar: Siehe Seka Reinhard und Schmidt Oskar.
 — Siehe Seka Reinhard, Schmidt Oskar und Sekora Karl.
 Schroth Josef: Siehe Kailan Anton und Schroth Josef.
 Schuster Fritz: Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven. 341—351.
 Sedlatschek Hans: Siehe Seka Reinhard und Sedlatschek Hans.
 Seka Reinhard und Schmidt Oskar: Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons und ihre Umsetzungen. 619—626.
 — — Aminoderivate des Dinaphtanthracendichinons. 627—635.
 — — und Sekora Karl: Kondensationsprodukte des Pyromellithsäureanhydrids. 637—641.
 — und Sedlatschek Hans: Komplexverbindungen des Pyromellithsäureanhydrids. 511—517.
 — und Sekora Karl: Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons. 519—528.
 Sekora Karl: Siehe Seka Reinhard und Sekora Karl.
 — Siehe Seka Reinhard, Schmidt Oskar und Sekora Karl.
 Skrabal Anton und Hugetz Marie: Über den Einfluß der Alkoholkomponente auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Essigsäureester. 17—38.
 — und Zlatewa Maria: Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Tetracetyl-pentaerythrits. 39—56.
 Späth Ernst und Burger Alfred: Über Opiumalkaloide. (VII. Mitteilung.) Synthese des Laudanins und des Laudanidins. 733—740.
 Spitzer Amalia: Über die chemische Zusammensetzung von *Cichorium Endivia* L. 694.
 Spitzer Armin: Siehe Weiß Richard, Spitzer Armin und Melzer Jakob.
 Stein Minna: Über die chemische Zusammensetzung von *Scorzonera hispanica* L. 701 u. f.

Stöhr Richard: Siehe Schmid Leopold und Stöhr Richard.

Strehly Josefina: Siehe Hemmelmayr Franz d. Ä. und Strehly Josefina.

T.

Tröster Andreas: Siehe Kremann Robert und Tröster Andreas.

V.

Vaić Božidar: Siehe Puschin A. Nikolai und Vaić Božidar.

W.

Weinmayr Viktor: Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phloroglucin. 544—553.

Weiß Richard und **Fastmann** Paul: Über Benzalarylphthalane und -naphthalane und die Umwandlung der ersteren disubstituierte Indone. 727—732.

— und **Knapp** Walter: Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. III. Derivate des Dicarbonyl-9-phenylaridins. 485—491.

— **Spitzer** Armin und **Melzer** Jakob: Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. II. Trimethylen-triphenylmethantriketon-dikarbonsäuren. 307—312.

— und **Woidich** Karl: Über die Kondensation von Äthoxymethylen- β -ketonsäureestern mit Resacetophenon und ihre Beziehung zur Xanthophansäure. 427 bis 432.

Werner Auguste: Chemische Zusammensetzung der Rinde der Rainweide. 151 u. f.

Woidich Karl: Siehe Weiß Richard und Woidich Karl.

Z.

Zandman Aron: Siehe Kohn Moritz und Zandman Aron.

Zellner Julius: Zur Chemie der Halophyten. 611—618.

— Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XIII. Zur Chemie der Rinden. (IV. Mitteilung.) 151—177.

— Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XV. Zur Chemie der Rinden. (V. Mitteilung.) 659—679.

— Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XVI. Zur Chemie milchführender Pflanzen. (II. Mitteilung.) 681—707.

— Siehe Feyertag Erich und Zellner Julius.

— Siehe Klapholz Rosalia und Zellner Julius.

Zlatewa Maria: Siehe Skrabal Anton und Zlatewa Maria.

Sachregister.

A.

- Acetylaminophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4: Darst. desselben. F. Hernler u. F. Matthes. 794.
- Acetylaminophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4-pikrat: Darst. desselben. F. Hernler u. F. Matthes. 794.
- Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin: F. Hernler u. F. Matthes. 797.
- Acetylderivat des Hesse'schen Phytosterins: J. Zellner. 154.
- Acetylderivat $C_{26}H_{44}O_3$ der Verb. $C_{21}H_{42}O_2$: J. Zellner. 175.
- Acetylderivat $C_{29}H_{50}O_2$ der Verb. $C_{27}H_{48}O$: J. Zellner. 166.
- Acetylderivat $C_{35}H_{62}O_3$ oder $C_{35}H_{60}O_3$ der Verb. $C_{33}H_{60}O_2$ oder $C_{33}H_{58}O_2$: J. Zellner. 173.
- Acetylguanidinacetat: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 335.
- Acetylguanidinpikrat: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 335.
- Acetyl-*o*-nitrophenylhydrazin: F. Hernler u. F. Matthes. 799.
- Acetyl-*m*-nitrophenylhydrazin: F. Hernler u. F. Matthes. 798.
- Acetyl-*p*-nitrophenylhydrazin: F. Hernler u. F. Matthes. 798.
- Äthylaminchlorhydrat: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 338.
- Äthoxymethylenbenzoylessigester: Darst. desselben. R. Weiß u. K. Woidich. 431.
- Agglutinin: Vorkommen eines Agglutinins neben einem Saponin. G. Luft. 269.
- Allobetulinanisat: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 245.
- Allobetulin-*p*-brombenzoat: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 245.
- Allobetulenol-di-benzoat: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 247.
- Allobetulenol-di-(*p*-brom)benzoat: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 247.
- Allobetulin-(*m*-nitro)benzoat: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 246.
- Allophanylmethansulfosaures Kalium: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 335.
- Alniresinol: Isolierung desselben aus der Rinde des Weißdorns. J. Zellner. 670.
- Aluminium: Über das elektromotorische Verhalten desselben. Armin Dadiou. 497—510.
- Amalinsäure: Einwirkung von Bromlauge auf dieselbe. V. Cordier. 334.
- Ameisensäure: Systeme derselben mit Ammoniak, Äthylamin, Äthylendiamin, Anilin, *p*-Toluidin, Methylanilin, Dimethylanilin, α - u. β -Naphthylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin u. Harnstoff. F. Högl. 562—575.

- Aminophenyl-1-diäthyl-3,5-triazol-1,2,4:** Darst. desselben aus Nitrophenyldiäthyltriazol u. Benzoylierung. F. Hernler u. F. Matthes. 800.
- Aminophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4:** Darst. desselben aus dem Nitroderivat Bildung des Pikrats, Platinchloriddoppelsalzes, Acetylierung, Benzoylierung u. Diazotierung. F. Hernler u. F. Matthes. 793 u. f.
- Aminophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4-pikrat:** Darst. desselben. F. Hernler u. F. Matthes. 794.
- Amyrin:** Benzoylierung desselben mit Benzoessäureanhydrid. A. Rollett. 441.
- Anilid des Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure:** Darst. desselben aus dem Schwefelsäureester des Brenzkatechindisulfochlorids u. Anilin. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 114—115.
- Anilin:** Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf dasselbe. A. Kailan. 649 u. f.
- Anilinnitrat:** Einwirkung von Bromlauge. V. Cordier. 338.
- o*- u. *p*-Anisidinthioharnstoff:** Einwirkung von Bromlauge. V. Cordier. 338.
- α -(*p*-Anisyl)- α -methoxy- β -methylaminopropan:** Darst. desselben aus α -(*p*-Anisyl)- α -methoxy- β -brompropan u. Methylamin u. Umwandlung in *p*-Methoxyephedrin. G. Koller. 398 u. f.
- 1-Anthrachinonyl-*m*-aminobenzoessäure:** Darst. desselben aus 1-Chloranthrachinon u. *m*-Aminobenzoessäure. R. Weiß u. W. Knapp. 489.
- 1-Anthrachinonyl-*m*-tolylamin:** Darst. desselben aus 1-Chloranthrachinon u. *m*-Toluidin u. Umwandlung in 3-Methylcoeramidonin. R. Weiß u. W. Knapp. 488 u. f.
- 1-Anthrachinonyl-*m*-xylylamin:** Darst. desselben aus 1-Chloranthrachinon u. *m*-Xylidin u. Umwandlung desselben in 1,3-Dimethylcoeramidonin. R. Weiß u. W. Knapp. 488 u. f.
- 1-Anthrachinonyl-*p*-xylylamin:** Darst. desselben aus 1-Chloranthrachinon u. *p*-Xylidin u. Umwandlung in 1,4-Dimethylcoeramidonin. R. Weiß u. W. Knapp. 488 u. f.
- Antimon:** Versuche zur Elektrolyse von Legierungen desselben mit Pb u. Bi. R. Kremann u. A. Tröster. 285 u. f.
- Arachinsäure:** Vorkommen derselben in der Rotbuchenrinde. J. Zellner. 158.
- Äsculin:** Isolierung aus der Rinde der roten Roßkastanie. J. Zellner. 674.
- Asclepias syriaca:** Über zwei sterinähnliche Körper aus derselben. L. Schmid u. R. Stöhr. 433—436.
- Aster Tripolium L.:** Gehalt an Mineralstoffen derselben. J. Zellner. 615.
- Azophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4:** Darst. desselben aus Nitrophenyl-dimethyltriazol. F. Hernler u. F. Matthes. 793.

B.

- Benzalphenylphthalan:** Darst. desselben aus Phenylphthalid u. Benzylmagnesiumchlorid u. Umwandlung in Diphenylindon. R. Weiß u. P. Fastmann. 729.
- Benzal-*p*-tolylphthalan:** Darst. desselben aus *p*-Tolylphthalid u. Benzylmagnesiumchlorid u. Umwandlung in 2-Phenyl-3-*p*-tolylindon. R. Weiß u. P. Fastmann. 730.
- Benzoessäure:** Systeme derselben mit NH₃, Di- u. Triäthylamin, Äthylendiamin, Anilin, *p*-Toluidin, Methyl- u. Dimethylanilin, Benzylamin, α - u. β -Naphthylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin u. Harnstoff. F. Hölzl. 768 u. f.
- Benzoessäure-2-chlortetrabromphenylester:** Darst. desselben aus Chlortetrabromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 236.
- **-4-chlortetrabromphenylester:** Darst. desselben aus Chlortetrabromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 230.

- Benzoessäure-2,4-dichlor-3,4,5-tribromphenylester:** Darst. desselben aus Dichlortribromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 224.
- **-2,4-dichlor-3,5,6-tribromphenylester:** Darst. desselben aus Dichlortribromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 216.
- **2,4,6-trichlor-3,5-dibromphenylester:** Darst. desselben. M. Kohn u. G. Dömötör. 214.
- Benzolsulfinsaures Natrium:** Bildung desselben aus Benzolsulfochlorid u. NaJ. E. Gebauer-Fülneegg u. F. Riesenfeld. 191 u. f.
- Benzolsulfochlorid:** Elektrolyse desselben in Pyridinlösung. E. Gebauer-Fülneegg u. F. Riesenfeld. 198 u. f.
- Elektrolyse desselben in Chinolin- u. Pyrrolösung. E. Gebauer-Fülneegg u. F. Riesenfeld. 203 u. f.
- Benzolsulfochloridpyridin:** Bildung des Anlagerungsproduktes aus den Komponenten. E. Gebauer-Fülneegg u. R. Riesenfeld. 195 u. f.
- Benzolsulfosaures Chinolin:** Bildung desselben aus Benzolsulfochlorid u. Chinolin. E. Gebauer-Fülneegg u. F. Riesenfeld. 203.
- **Pyridin:** Bildung aus Benzolsulfochlorid u. Pyridin. E. Gebauer-Fülneegg u. F. Riesenfeld. 196 u. f.
- Benzoylaminophenyl-1-diätyl-3,5-triazol-1,2,4:** Darst. desselben. F. Hernler u. F. Matthes. 800.
- **-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4:** Darst. desselben. F. Hernler u. F. Matthes. 795.
- Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure:** Darst. derselben aus den isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren u. Nitrierung. R. Seka u. O. Schmidt. 630 u. f.
- Benzylacetat:** Saure u. alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal u. M. Hugetz. 28 u. f.
- Benzylbiguanidchlorhydrat:** Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 336.
- Bergahorn:** Über die chem. Zusammensetzung der Rinde desselben. J. Zellner. 659 u. f.
- Bernsteinsäure:** Systeme derselben mit Ammoniak, Äthylamin, Benzylamin, Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin, α - u. β -Naphthylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin u. Harnstoff. F. Hölzl. 586—598.
- Betulindianisat:** Darst. desselben aus Betulin. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 243.
- Betulindibenzoat:** Spez. Drehvermögen. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 249.
- Betulin-di-*p*-brombenzoat:** Spez. Drehvermögen. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 249.
- Betulin-di-(*m*-nitro)benzoat:** Darst. u. Eigensch. desselben. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 244.
- Bleisalz der Thiosalicylsäure:** Darst. desselben u. Umwandlung in *o*-Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumquecksilberjodid. G. Sachs u. M. Ott. 417.
- Brenzkatechindisulfochlorid, 1,2-Dioxybenzol-3,5-disulfochlorid:** Darst. desselben aus Brenzkatechin u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 112—113.
- Brenzkatechindisulfosäure:** Bildung derselben aus Brenzkatechin u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 112.
- Brom- β -amyrenon:** Darst. desselben aus β -Amyranon. A. Rollett. 443.
- Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4:** Darst. desselben aus *p*-Bromphenylhydrazin u. Diacetamid. F. Hernler u. F. Matthes. 797.
- **-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4-pikrat:** Darst. desselben. F. Hernler u. F. Matthes. 797.

Buttersäure: Systeme derselben mit Ammoniak, Äthylamin, Diäthylamin, Benzylamin, Äthylendiamin, Anilin, *p*-Toluidin, Methylanilin, Dimethylanilin, 2-*n*-Naphthylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin u. Harnstoff. F. Hölzl. 575 bis 586.

Butyrylguanidinpikrat: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 335.

C.

Cadmium: Versuche zur Elektrolyse von Legierungen desselben mit Pb u. Bi. R. Kremann u. A. Tröster. 285 u. f.

Carbaminthioglykolsäure: Einwirkung von Bromlauge auf dieselbe. V. Cordier. 338.

Carbodianil: Darst. desselben u. Reaktion mit Diazomethan. R. Rotter. 354 u. f.
— **trimeres:** Darst. desselben. R. Rotter. 356.

***o*-Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumpentajodid:** Darst. desselben aus Bleithiosalicylat. G. Sachs u. M. Ott. 417.

***o*-Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumquecksilberjodid:** Darst. desselben aus Quecksilbermethylthiosalicylat u. Jodmethyl u. aus Bleithiosalicylat u. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. G. Sachs u. M. Ott. 418.

Cerylalkohol: Vorkommen in der Rinde der Rainweide J. Zellner. 154.

— Vorkommen in der Rotbuchenrinde. J. Zellner. 158 u. f.

— Vorkommen in der Grauerlenrinde. J. Zellner. 173.

— Isolierung desselben aus der Rinde des Bergahorns. J. Zellner. 659.

— Isolierung desselben aus der Rinde des Weißdorns. J. Zellner. 669.

— Isolierung desselben aus der Rinde der roten Roßkastanie. J. Zellner. 673.

Chenopodiacee Salsola Kali L.: Gehalt an Mineralstoffen derselben. J. Zellner. 616.

4-Chloräthenylaminothiophenol: Bildung desselben durch Reduktion des 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin. E. Gebauer-Fülneegg u. E. Ries. 60 u. f.

Chloral: Umwandlung desselben in Trichloressigsäuretrichloräthylester u. Trichloräthylalkohol. R. Dworzak. 11 u. f.

Chloranil: Bildung aus Hydrochinon u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 115.

***p*-Chlorbenzolsulfosaures Pyridin:** Bildung desselben aus *p*-Chlorbenzolsulfochlorid und Pyridin. E. Gebauer-Fülneegg u. F. Riesenfeld. 201.

3-Chlor-5-bromanisol: Darst. desselben aus Chlorbromphenol u. Nitrierung. M. Kohn u. A. Zandman. 368.

3-Chlor-5-bromphenol: Darst. desselben aus Tetrabromchlorphenol, Methylierung, Nitrierung u. Jodierung. M. Kohn u. A. Zandman. 367 u. f.

2-Chlor-3, 5-dibromanisol: Darst. desselben aus Chlordibromphenol u. Nitrierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 238.

3-Chlor-4, 5-dibromanisol: Darst. desselben aus Chlordibromphenol u. Nitrierung. M. Kohn u. A. Zandman. 375.

4-Chlor-3, 5-dibromanisol: Darst. desselben aus Chlordibromphenol u. Nitrierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 233.

2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dijodanisol: Darst. desselben aus Chlordibromdijodphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 240.

4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dijodanisol: Darst. desselben aus Chlordibromdijodphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 234.

2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dijodphenol: Darst. desselben aus Chlordibromphenol, Methylierung u. Umwandlung in das Chlordibromjodchinon. M. Kohn u. G. Dömötör. 239 u. f.

- 4-Chlor-3,5-dibrom-2,6-dijodphenol:** Darst. desselben aus Chlordibromphenol, Methylierung u. Umwandlung in das Dibromdijodchinon. M. Kohn u. G. Dömötör. 234 u. f.
- 2-Chlor-3,5-dibrom-4,6-dinitroanisol:** Darst. desselben aus Chlordibromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 238 u. f.
- 4-Chlor-3,5-dibrom-2,6-dinitroanisol:** Darst. desselben aus Chlordibromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 233 u. f.
- 2-Chlor-3,5-dibrom-4,6-dinitrophenol:** Darst. desselben aus Chlordibromdinitroanisol. M. Kohn u. G. Dömötör. 239.
- 4-Chlor-3,5-dibrom-2,6-dinitrophenol:** Darst. desselben aus Chlordibromdinitroanisol. M. Kohn u. G. Dömötör. 234.
- 2-Chlor-3,5-dibrom-6-jod-1,4-chinon:** Darst. desselben aus Dichlordibromjodphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 222.
- 2-Chlor-3,5-dibrom-6-jodchinon:** Darst. desselben aus Chlordibromdijodphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 240.
- 2-Chlor-3,5-dibromphenol:** Darst. desselben aus Chlortetrabromphenol, Methylierung u. Jodierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 237 u. f.
- 3-Chlor-4,5-dibromphenol:** Darst. desselben aus Chlorbromphenol, Methylierung, Chlorierung u. Jodierung. M. Kohn u. A. Zandman. 374 u. f.
- 4-Chlor-3,5-dibromphenol:** Darst. desselben aus Chlortetrabromphenol, Methylierung u. Jodierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 231 u. f.
- 1-Chlor-2,6-dioxybenzol-3,5-disulfochlorid:** Darst. desselben aus Pyrogalloldisulfochlorid u. PCl_5 u. Verseifung. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 555 u. f.
- 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin:** Darst. desselben aus dem *p*-Oxyanilid des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids. E. Gebauer-Fülnegg u. E. Riesz. 60 u. f.
- 2-Chlortetrabromanisol:** Darstellung desselben aus Chlortetrabromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 235.
- 4-Chlortetrabromanisol:** Darstellung desselben aus Chlortetrabromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 230.
- 2-Chlortetrabromphenol:** Darst. desselben aus Chlorphenol, Methylierung, Benzoylierung, Umwandlung in Chlortribromchinon u. Chlordibromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 235 u. f.
- 4-Chlortetrabromphenol:** Darst. desselben aus Chlorphenol, Methylierung, Benzoylierung u. Oxydation zum Tetrabromchinon. M. Kohn u. G. Dömötör. 228 u. f.
- Chlortribromchinon:** Darst. desselben aus 2,4-Dichlor-3,5,6-tribromphenol u. Umwandlung in Chlortribromhydrochinondimethyläther. M. Kohn u. G. Dömötör. 217.
- Darst. desselben aus Chlortetrabromphenol u. Umwandlung in Chlortribromhydrochinondimethyläther. M. Kohn u. G. Dömötör. 236.
- Chlortribromhydrochinondimethyläther:** Darst. desselben aus Chlortribromchinon. M. Kohn u. G. Dömötör. 217.
- Darst. desselben aus Chlortribromchinon. M. Kohn u. G. Dömötör. 236.
- Cholestan u. Pseudocholestan:** Bildung derselben aus Cholesterilen. P. Fantl. 257.
- Cholestendion (4, 7):** Bildung desselben aus Cholesterilen. P. Fantl. 257.
- Cholesterilen:** Bildung desselben bei der Zinkstaubdestillation des Cholesterins. P. Fantl. 256.
- Cholesterin:** Zinkstaubdestillation desselben. P. Fantl. 251—258.
- Cichorium Endivia L.:** Über die chem. Zusammensetzung der Pflanze. J. Zellner. 694.

Cichorium Intybus L.: Über die chem. Zusammensetzung der Pflanze. J. Zellner. 695 u. f.

Coniin: Darst. desselben aus α -Propenylpyridin. G. Koller. 395 u. f.

Cyamelid: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 337.

Cyanursäure: Einwirkung von Bromlauge auf dieselbe. V. Cordier. 337.

D.

Dampfdruckkonstante: Abhängigkeit derselben von der reduzierten Temp. für Elemente, anorgan. u. organ. Verbindungen. F. Schuster. 341–353.

Diacetyl-2,3-dichlorhydrochinon: Darst. desselben. E. Gebauer-Fülneegg u. E. Malnič. 404.

Diäthylbiguanidsulfat, saures: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 336.

s-Diäthylidiphenylharnstoff: Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.

s-Diäthylthioharnstoff: Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.

Dialursäure: Einwirkung von Bromlauge auf dieselbe. V. Cordier. 334.

Diaminobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure: Darst. desselben aus Dinitrobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure u. Umwandlung in Diaminodinaphtanthracendichinon. R. Seka u. O. Schmidt. 632 u. f.

Diaminodinaphtanthracendichinon: Darst. desselben aus der Diaminobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure. R. Seka u. O. Schmidt. 633.

Di- β -amyrinäther: Darst. desselben aus β -Amyrinbenzoat. A. Rollett. 441.

Dianilodinaphtanthracendichinon (zwei isomere Verb.): Darst. desselben aus den isomeren Dinitrodinaphtanthracendichinonen. R. Seka u. O. Schmidt. 623 u. f.

Dianisidinthioharnstoff: Einwirkung von Bromlauge. V. Cordier. 338.

Diazomethan: Kondensation desselben mit CS_2 u. Xylochinon. R. Rotter. 494 u. f.

Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon: Darst. desselben aus Dinaphtanthracendichinon u. reduzierende Acetylierung. R. Seka u. K. Sekora. 521 u. f.

Dibromallobetulon: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Dischendorfer u. H. Grillmayer. 248.

2,6-Dibrom-3-chlorchinon: Darst. desselben aus Tribromchlorphenol u. Reduktion zum Dibromchlorhydrochinon. M. Kohn u. A. Zandmann. 364.

2,6-Dibrom-3-chlorhydrochinon: Darst. desselben aus dem Dibromchlorchinon. Methylierung u. Benzoylierung. M. Kohn u. A. Zandman. 364 u. f.

2,6-Dibrom-3-chlorhydrochinondibenzoat: Darst. desselben aus Dibromchlorhydrochinon. M. Kohn u. A. Zandmann. 365.

2,6-Dibrom-3-chlorhydrochinondimethyläther: Darst. desselben aus Dibromchlorhydrochinon. M. Kohn u. A. Zandman. 365.

3,5-Dibrom-2,6-dijodchinon: Darst. desselben aus Chlordibromdijodphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 235.

2,6-Dichlor-4-bromphenol: Darst. desselben 4-Bromphenol u. Umwandlung in Dichlortribromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 222 u. f.

2,4-Dichlor-3,5-dibromanisol: Darst. desselben aus Dichlordibromphenol u. Nitrierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 220.

2,6-Dichlor-3,5-dibromanisol: Darst. desselben aus Dichlordibromphenol u. Nitrierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 226.

2,3-Dichlor-5,6-dibromchinon: Darst. desselben aus 2,3-Dichlorchinon. E. Gebauer-Fülneegg u. E. Malnič. 404.

- 2,6-Dichlor-3,5-dibromchinon:** Darst. desselben aus Dichlortribromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 224.
- Darst. desselben aus 2,4,6-Trichlor-3,5-dibromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 214.
- Darst. desselben aus Dichlordibromjodphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 228.
- 2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-jodanisol:** Darst. desselben aus Dichlordibromjodphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 222.
- 2,6-Dichlor-3,5-dibrom-4-jodanisol:** Darst. desselben aus Dichlordibromjodphenol. M. Kohn und G. Dömötör. 227.
- 2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-jodphenol:** Darst. desselben aus 2,4-Dichlor-3,5-dibromphenol. Methylierung u. Oxydation zum 2-Chlor-3,5-dibrom-6-jodchinon. M. Kohn u. G. Dömötör. 221 u. f.
- 2,6-Dichlor-3,5-dibrom-4-jodphenol:** Darst. desselben aus Dichlordibromphenol. Methylierung u. Oxydation zum Dichlor-di-bromchinon. M. Kohn u. G. Dömötör. 227 u. f.
- 2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-nitroanisol:** Darst. desselben aus Dichlor-di-bromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 220 u. f.
- 2,6-Dichlor-3,5-dibrom-4-nitroanisol:** Darstellung desselben aus Dichlordibromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 226 u. f.
- 2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-nitrophenol:** Darst. desselben aus Dichlordibromnitroanisol. M. Kohn u. G. Dömötör. 221.
- 2,6-Dichlor-3,5-dibrom-4-nitrophenol:** Darst. desselben aus Dichlordibromanisol. M. Kohn u. G. Dömötör. 227.
- 2,4-Dichlor-3,5-dibromphenol:** Darst. desselben aus 2,4-Dichlor-3,5,6-tribromphenol, Methylierung u. Jodierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 218 u. f.
- 2,6-Dichlor-3,5-dibromphenol:** Darst. desselben aus Dichlortribromphenol, Methylierung u. Jodierung. M. Kohn u. G. Dömötör. 224 u. f.
- p*-Dichlordichinoyl:** Bildung desselben aus Hydrochinon u. Chlorsulfosäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 116—117.
- 2,3-Dichlorhydrochinon:** Darst. desselben, Acetylierung, Methylierung u. Bromierung. E. Gebauer-Fülneegg u. E. Malnič. 403 u. f.
- 2,3-Dichlorhydrochinondimethyläther:** Darst. desselben. E. Gebauer-Fülneegg u. E. Malnič. 404.
- 2,4-Dichlor-3,5,6-tribromanisol:** Darst. desselben aus Dichlortribromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 216.
- 2,6-Dichlor-3,4,5-tribromanisol:** Darst. desselben aus Dichlortribromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 223.
- Darst. desselben aus Dichlortribromphenol. M. Kohn u. A. Zandman. 374.
- 2,4-Dichlor-3,5,6-tribromphenol:** Darst. desselben aus 2,4-Dichlorphenol, Methylierung, Benzoylierung u. Oxydation zum Chlortribromchinon. M. Kohn u. G. Dömötör. 215 u. f.
- 2,6-Dichlor-3,4,5-tribromphenol:** Darst. desselben aus Dichlorbromphenol, Methylierung, Benzoylierung, Oxydation zum Dichlordibromchinon u. Umwandlung in Dichlordibromphenol. M. Kohn u. G. Dömötör. 223 u. f.
- Darst. desselben aus Tribromphenol u. Methylierung. M. Kohn u. A. Zandman. 373 u. f.
- Dicymoylbenzoldicarbonsäure:** Darst. eines Gemenges der isomeren Säuren aus Pyromellithsäureanhydrid u. *p*-Cymol. R. Seka, O. Schmidt u. K. Sekora. 640.
- s*-Diisohexylthioharnstoff:** Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.

- 2, 6-Dijod-3-chlor-5-bromchinon:** Darst. desselben aus Trijodchlorbromphenol. M. Kohn u. A. Zandman. 371.
- 2, 6-Dijod-3-chlorchinon:** Darst. desselben aus Trijodchlorphenol. M. Kohn u. A. Zandman. 366.
- 2, 6-Dijod-3-chlor-4, 5-dibromphenol:** Darst. desselben aus Chlordibromphenol. M. Kohn u. A. Zandman. 376.
- Dimethylalloxan:** Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 334.
- 1, 3-Dimethylcoeramidonin:** Darst. desselben aus 1-Anthrachinonyl-*m*-xylylamin u. Oxydation zur Verb. $(C_{22}H_{10}O_2N)_2O$. R. Weiß u. W. Knapp. 490.
- 1, 4-Dimethylcoeramidonin:** Darst. desselben aus 1-Anthrachinonyl-*p*-xylylamin u. Oxydation zum 4-Methyldicarbonyl-9-phenylacridin. R. Weiß u. W. Knapp. 490.
- s-Dimethyldiphenylharnstoff:** Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.
- Dimethylphenylthioharnstoff:** Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 336.
- Dimethyltriazolcarbonamid:** Darst. desselben aus Dimethyltriazol u. Cyansäure. K. Brunner u. J. Medweth. 742.
- Dinaphthanthracendichinon:** Versuche zur Reduktion desselben. R. Seka u. K. Sekora. 521 u. f.
- Dinaphthanthracendichinon-1, 4, 8, 11-tetracarbonsäuretetramethylester:** Darst. desselben. R. Seka, O. Schmidt u. K. Sekora. 641.
- Dinaphthanthracendehydrochinon:** Darst. desselben aus Dinaphthanthracendichinon. R. Seka u. K. Sekora. 524.
- Di- α -naphthylmethan-8-carbonsäure:** Darst. derselben aus α -Naphthyl-naphthalid. R. Weiß u. P. Fastmann. 731.
- Dinitrobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure:** Darst. derselben aus der Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure, Umwandlung in Dinitrodinaphthanthracendichinon u. Reduktion. R. Seka u. O. Schmidt. 631 u. f.
- 2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromanisol:** Darst. desselben aus Chlorbromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. A. Zandman. 370 u. f.
- 2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromphenol:** Darst. desselben aus Dinitrochlorbromanisol. M. Kohn u. A. Zandman. 370.
- 2, 6-Dinitro-3-chlor-4, 5-dibromanisol:** Darst. desselben aus Chlordibromanisol. M. Kohn u. A. Zandman. 375.
- Dinitrodinaphthanthracendichinon:** Darst. aus Dinaphthanthracendichinon, Umwandlung in Dianilodinaphthanthracendichinon u. Ditoluidinodinaphthanthracendichinon, Einwirkung von Schwefelsäure u. S. R. Seka u. O. Schmidt. 622.
- Darst. desselben aus Dinitrobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure. R. Seka u. O. Schmidt. 632.
- Diphenylcarbazon:** Einwirkung von Bromlauge. V. Cordier. 338.
- Diphenyldisulfon:** Bildung desselben aus Benzolsulfochlorid u. NaJ. E. Gebauer-Fülneegg u. F. Riesenfeld. 192 u. f.
- as-Diphenylharnstoff:** Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.
- s-Diphenylharnstoff:** Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.
- Diphenylindon:** Darst. desselben aus Benzalphenylphthalan. R. Weiß u. P. Fastmann. 729.
- Dipsacaceae:** Über die Verteilung der Saponine u. Gerbstoffe in der Pflanze. G. Luft. 278.
- Di-*p*-toluidinodinaphthanthracendichinon:** Darst. desselben aus Dinitrodinaphthanthracendichinon u. *p*-toluidin. R. Seka u. O. Schmidt. 625.

Dixyloylbenzoldicarbonsäure: Darst. eines Gemenges isomerer Säuren aus Pyromellithsäureanhydrid u. techn. Xylol u. Reduktion des Gemenges. R. Seka, O. Schmidt u. K. Sekora. 639 u. f.

Di-*m*-xylylphthalid: Darst. desselben aus *m*-Xylol u. Phthalylechlorid u. Reduktion zum *m*-Xylolphthalin. R. Weiß, A. Spitzer u. I. Melzer. 310.

Di-*p*-xylylphthalid: Darst. desselben aus *p*-Xylol u. Phthalylechlorid u. Reduktion zum Xylolphthalin. R. Weiß, A. Spitzer u. I. Melzer. 309 u. f.

E.

Elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. R. Kremann. 295—306.

Erithraea linariaefolia Pers.: Gehalt an Mineralstoffen derselben. J. Zellner. 615.

Essigsäure: Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen derselben mit Ammoniak, Äthylamin, Diäthylamin, Anilin, *p*-Toluidin, Methylanilin, Dimethylanilin, α - u. β -Naphthylamin, Benzylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin, Harnstoff u. Acetamid. F. Hölzl. 119—149.

F.

Fichte: Über die chem. Zusammensetzung der Rinde derselben. J. Zellner. 675 u. f.

Furoperylene: Darst. derselben aus 1,12-Dioxyperylene. A. Rollett u. L. Bayer. 448.

G.

Gerbstoffe: Nachweis derselben. G. Luft. 262.

Glycinanhydrid: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 338.

Grünerlenrinde: Chem. Zusammensetzung derselben. J. Zellner. 170 u. f.

Guajakol: Binäre Systeme desselben mit Anilin, Pyridin, *o*- u. *p*-Toluidin β -Naphthylamin, Diphenylamin, Äthylurethan u. Naphthalin. N. A. Puschin u. B. Vaicé. 529—535.

H.

Hämolyse und Agglutination: Gegenseitige Hemmung und Verdeckung derselben in Saponin-Gerbstoff-Drogen. G. Luft. 265 u. f.

Halophyten: Zur Chemie derselben. Zellner Julius. 611—618.

Harnsäure: Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf dieselbe. A. Kailan. 644 u. f.

Heterobetulin: Bildung desselben aus Heterobetulindibenzoat, Acetylierung und Einwirkung von Ameisensäure. O. Dischendorfer und H. Grillmayer. 423 u. f.

Heterobetulindiacetat: Darst. desselben aus Heterobetulin. O. Dischendorfer und H. Grillmayer. 424.

Heterobetulindibenzoat: Darst. desselben aus Allobetulin und Benzoylchlorid, Umwandlung in Heterobetulin. O. Dischendorfer und H. Grillmayer. 422 u. f.

Heterobetulin-di-*p*-brom-benzoat: Darst. aus Allobetulin und *p*-Brombenzoylchlorid. O. Dischendorfer und H. Grillmayer. 423.

Hexa-anisoylskoparin: Darst. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. und J. Strehly. 387.

Hexachlorbenzol: Bildung desselben aus Phloroglucin und Chlorsulfonsäure. J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg. 553.

- Hollunderrinde:** Chemische Zusammensetzung derselben. J. Zellner. 165 u. f.
Hoppocastanaceae: Über die Verteilung der Saponine und Gerbstoffe in der Pflanze. G. Luft. 279.
Hydantoinensäure-äthylester. Einwirkung vom Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 335.

I.

- Inulin:** Molekulargewichtsbestimmung desselben in Phenol. L. Schmid und G. Bilowitzki. 785—789.
Inosit: Isolierung desselben aus *Lactuca sativa*. J. Zellner. 688.
Isopropylacetat: Saure und alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal und M. Hugetz. 17 u. f.

K.

- Kaliumpersulfat:** Über die Zerfallsgeschwindigkeit desselben in wässrigen Lösungen. A. Kailan und L. Olbrich. 449—484.
Kohlensäure: Zur Kenntnis der Dissoziationskonstante derselben. A. Klemenc und M. Herzog. 405—413.
Kreatinin: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 335.

L.

- Lactuca sativa L.** Über die chemische Zusammensetzung derselben. J. Zellner. 687 u. f.
 α - und β -Lactuceryl: Isolierung desselben aus *Taraxacum officinale*, *Lactuca sativa*, *Sonchus asper*, *Tragopogon pratensis*, *Cichorium Endivia* L., *Cichorium Intybus* und *Scorzonera hispanica*. J. Zellner. 685 u. f.
Lactucin: Isolierung desselben aus *Cichorium Intybus*. J. Zellner. 698 u. f.
Laudanidin: Darst. desselben aus *l*-Laudanosin. E. Späth und A. Burger. 739.
Laudanin: Darst. desselben aus Laudanosin. E. Späth und A. Burger. 737 u. f.
***d*-Laudanin:** Darst. desselben aus *d*-Laudanosin. E. Späth und A. Burger. 739.
***d*, *l*-Laudanosin:** Darst. desselben aus Papaverin und Umwandlung in Laudanin. E. Späth und A. Burger. 736 u. f.
Leitfähigkeitsmessungen: Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Silbernitrat in zwölf organischen Lösungsmitteln und Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens. Robert Müller, Griengl Franz und Mollang Josef. 83—108.
Lupeol: Isolierung desselben aus der Rinde des Weißdorns. J. Zellner. 667.

M.

- Malonsäure:** Über die Veresterung derselben durch glyzerinische Salzsäure. A. Kailan und J. Schroth. 63—81.
 — Systeme derselben mit NH_3 , Diäthyl- und Triäthylamin, Äthylendiamin, Anilin, Methyl- und Dimethylanilin, *p*-Toluidin, Benzylamin, α - und β -Naphthylamin, *o*-, *m*-, *n*-, *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin und Harnstoff. F. Hölzl. 763 u. f.
***p*-Methoxyephedrin:** Darst. desselben aus α (*p*-Anisyl)- α -methoxy- β -methylaminopropan. G. Koller. 399.
***m*-Methoxy-*p*-oxyephedrin:** Darst. desselben aus α (*m*-Methoxy-*p*-oxyphenyl)- α -methoxy- β -brompropan: G. Koller. 401.
 α (*m*-Methoxy-*p*-oxyphenyl)- α -methoxy- β -brompropan: Darst. desselben aus Isoengenoldibromid und Umwandlung in *m*-Methoxy-*p*-oxyephedrin. G. Koller. 400.
Methyläthylidiphenylharnstoff. Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.

Methylallophanylmethansulfosaures Kalium: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 338.

Methylalloxan: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 334.

Methylaminchlorhydrat: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 338.

Methylanilid des Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure. Darst. desselben aus dem Schwefelsäureester des Brenzkatechindisulfochlorids und Methylanilin. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 115.

Methylcarbonninsäureäther: Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.

3-Methylcoeramidonin: Darst. desselben aus 1-Anthrachinonyl-*m*-tolylamin. R. Weiß und W. Knapp. 489.

4-Methyl-dicarbonyl-9-phenylacridin: Darst. desselben aus 1,4-Dimethylcoeramidonin. R. Weiß und W. Knapp. 480.

Methylthioharnstoff: Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 336.

Methylthiosalizylsäure: Darst. derselben aus Thiosalizylsäure. Bildung des Quecksilbersalzes und *o*-Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumquecksilberjodids. G. Sachs und M. Ott. 416.

Monobrom-betulindiacetat: Spezifisches Drehvermögen. O. Dischendorfer und H. Grillmayer. 248.

Monoformiat des Heterobulins: Darst. desselben aus Heterobetulin. O. Dischendorfer und H. Grillmayer. 425.

N.

1,5-Naphthalindisulfosaures Pyridin: Bildung desselben aus 1,5-Naphthalindisulfochlorid und Pyridin. E. Gebauer-Fülneegg und F. Riesenfeld. 202.

α -Naphthalnaphthalid: Darst. desselben aus 8- α -Naphthoyl-1-naphthoesäure und Umwandlung in Di- α -naphthylmethan-8-carbonsäure und α -Naphthylbenzal-naphthalan. R. Weiß und P. Fastmann. 731 u. f.

8- α -Naphthoyl-1-naphthoesäure: Darst. derselben aus Naphthalsäureanhydrid und α -Naphthylmagnesiumbromid und Umwandlung in α -Naphthyl-naphthalid. R. Weiß und P. Fastmann. 730.

α -Naphthylbenzal-naphthalan: Darst. desselben aus α -Naphthyl-naphthalid und Benzylmagnesiumchlorid. R. Weiß und P. Fastmann. 732.

α - und β -Naphthylsenfö. Einwirkung von Bromlauge. V. Cordier. 338.

Nitrobenzol: Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf dasselbe. A. Kailan. 650 u. f.

Nitro-dinaphtanthracendichinon: Darst. desselben aus Dinaphtanthracendichinon, Einwirkung von Anilin und Schwefelsäure mit Schwefel. R. Seka und O. Schmidt. 621 u. f.

α -(Nitronaphthyl)-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4: Darst. desselben aus Naphthyl-dimethyltriazol. F. Hernler und F. Matthes. 801.

β -(Nitronaphthyl)-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4: Darst. desselben aus β -Naphthyl-dimethyltriazol. F. Hernler und F. Matthes. 801.

Nitrophenyl-1-diäthyl-3, 5-triazol 1, 2, 4: Darst. desselben und Reduktion. F. Hernler und F. Matthes. 799 u. f.

***m*-Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4:** Darst. desselben aus *m*-Nitrophenyl-hydrazin und Diacetamid. F. Hernler und F. Matthes. 798.

Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4: Darst. desselben aus Phenyldimethyl-triazol, Bildung des Pikrats, Platinchloriddoppelsalzes, Azokörpers und Reduktion zum Aminoderivat. F. Hernler und F. Matthes. 792 u. f.

Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-pikrat: Darst. desselben. F. Hernler und F. Matthes. 793.

Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-sulfosäure: Darst. derselben aus Phenyl-dimethyltriazolsulfosäure. F. Hernler und F. Matthes. 801.

***o*-Nitrotoluol:** Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf dasselbe. A. Kailan. 656 u. f.

O.

Oenotheria biennis L.: Über die chemische Zusammensetzung derselben. R. Klapholz und J. Zellner. 179—183.

Oktochlorcyclohexanon: Bildung desselben aus Phloroglucintrisulfosäure und PCl_5 . J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 547.

Orthophosphorsäure: Über die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Salz und Schwefelsäure mit Orthophosphorsäuren verschiedener Herstellungsart. A. Kailan und J. Schroth. 1—10.

Oxalsäure: Systeme derselben mit NH_3 , Diäthylamin, Triäthylamin, Anilin, Methyl- und Dimethylanilin, *p*-Toluidin, Benzylamin, α - und β -Naphthylamine, *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin und Harnstoff. F. Hölzl. 759 u. f.

Oxamid: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 337.

Oxaminsäure: Einwirkung von Bromlauge auf dieselbe. V. Cordier. 337.

***p*-Oxyanilid des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids:** Darst. desselben aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid und Oxydation zu 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin. E. Gebauer-Fülneegg und E. Rieß. 59 u. f.

***o*-Oxyphenylthioharnstoff:** Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.

P.

Palmitinsäure-cerylester: Vorkommen in der Rinde der Rainweide. J. Zellner. 151 u. f.

Pentachloracetyliskoparin: Darst. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. und J. Strehly. 386.

Pentachlorphenol: Bildung aus Hydrochinon und Chlorsulfonsäure. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 116.

— Bildung desselben aus Phloroglucin und Chlorsulfonsäure. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 553.

Pentachlorphenolmethyläther: Darst. desselben. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 116.

Phenylacetat: Saure und alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal und M. Hugetz. 21 u. f.

1-Phenyl-5-anilinotriazol: Darst. desselben aus Carbidanil und Diazomethan. R. Rotter. 354.

1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazol: Darst. desselben und Einwirkung von Methyl- und Äthyljodid und Schwefelsäure. W. Gabel und O. Schmidegg. 747 u. f.

Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-azonaphtholdisulfosaures Natrium: Darst. desselben. F. Hernler und F. Matthes. 796.

1-Phenyl, 3, 5-dimethyl 1, 2, 4-triazol-chloräthylat: Darst. desselben. W. Gabel und O. Schmidegg. 750.

1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazolchlormethylat: Darst. desselben. W. Gabel und O. Schmidegg. 748.

1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazoljodäthylat: Darst. desselben. W. Gabel und O. Schmidegg. 749.

1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazoljodmethylat: Darst. desselben. W. Gabel und O. Schmidegg. 748.

1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazolsulfosäure: Darst. desselben aus Phenyl-dimethyltriazol und Darst. des Bariums, Kupfers, Kaliums und Natriumsalzes. W. Gabel und O. Schmidegg. 752.

- o*-Phenylbiguanid:** Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 337.
- o*-Phenylthioharnstoff:** Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.
- 2-Phenyl-3-*p*-tolylindon:** Darst. desselben aus Benzal-*p*-tolylphthalan. R. Weiß und P. Fastmann. 730.
- Phloroglucid:** Bildung desselben aus Phloroglucintrisulfosäure. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 549.
- Phloroglucindisulfoanilid:** Bildung desselben aus Phloroglucindisulfochlorid. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 551.
- Phloroglucintrisulfosäure:** Darst. derselben aus Phloroglucin und Chlorsulfonsäure. Chlorierung, Bromierung, Umwandlung in Tri(phenylamido)benzol, Einwirkung von *p*-Amidophenol und Salzsäure. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 544 u. f.
- Phloroglucindisulfosaures Kalium.** Darst. desselben. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 552.
- Phloroglucintrisulfosaures Ammonium:** Darst. desselben. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 545.
- Phloroglucintrisulfosaures Kalium:** Darst. desselben. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 546.
- Phloroglucin-disulfochlorid:** Darst. desselben aus Phloroglucin und Chlorsulfosäure und Phloroglucintrisulfosäure, Einwirkung von Anilin. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 550 u. f.
- Phthalsäure:** Systeme derselben mit NH₃, Di- und Triäthylamin, Äthylendiamin, Anilin, Dimethylanilin, *p*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin, *o*-Phenylendiamin, Diphenylamin und Harnstoff. F. Hölzl. 775 u. f.
- Phytosterin, Hessesches:** Vorkommen in der Rinde der Rainweide. 154.
- — Vorkommen in der Rotbuchenrinde. J. Zellner. 159.
- — Vorkommen in der Hollunderrinde. J. Zellner. 167.
- — Vorkommen desselben in *Oenothera biennis* L. R. Klapholz und J. Zellner. 179.
- — Isolierung aus der Rinde der roten Roßkastanie. J. Zellner. 673.
- Plantago maritima L.:** Gehalt an Mineralstoffen derselben. J. Zellner. 614.
- Platinchloriddoppelsalz des Aminophenyl-1-diäthyl-3, 5-triazols-1, 2, 4:** Darst. desselben. F. Hernler und F. Matthes. 800.
- Platinchloriddoppelsalz des Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4:** Darst. desselben. F. Hernler und F. Matthes. 794.
- Platinchloriddoppelsalz des Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4:** Darst. desselben. F. Hernler und F. Matthes. 793.
- Platinchloriddoppelsalz des 1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazol-chloräthylats:** Darst. desselben. W. Gabel und O. Schmidegg. 750.
- Platinchloriddoppelsalz des 1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazol-chlormethylats:** Darst. desselben. W. Gabel und O. Schmidegg. 748.
- Primulaceae:** Über die Verteilung der Saponine und Gerbstoffe in der Pflanze. G. Luft. 274.
- α -Propenyl-pyridin:** Darst. desselben aus α -Pyridyl- β -oxy- γ -trichlor-pyridin und Umwandlung in raz. Konnin. G. Koller. 394 u. f.
- α -Propenyl-pyridin-pikrat:** Darst. desselben. G. Koller. 395.
- Protalnulin:** Vorkommen desselben in der Grünerlenrinde. J. Zellner. 172.
- Pyridin:** Farbreaktion desselben mit Benzolsulfochlorid und KOH. E. Gebauer-Fülneegg und F. Riesenfeld. 205.
- — Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf dasselbe. A. Kailan. 646 u. f.
- α -Pyridyl- β -oxy- γ -trichlorpropan:** Darst. desselben aus Pikolin und Chloral und Reduktion desselben zu α -Propenylpyridin. G. Koller. 394.

Pyrogallol-4, 6-disulfochlorid: Darst. desselben aus Pyrogallol und Chlorsulfonsäure, Umwandlung in Chlordioxybenzoldisulfochlorid, Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol. J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg. 553 u. f.

Pyrogalloldisulfosäure: Umwandlung derselben in Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol, Pyrogalloldisulfochlorid. J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg. 557 u. f.

Pyromellithsäureanhydrid-Anisol: Additionsverbindungen derselben. R. Seka und H. Sedlatschek. 516.

Pyromellithsäureanhydrid-Hydrochinondimethyläther: Additionsverbindungen derselben. R. Seka und H. Sedlatschek. 517.

Pyromellithsäureanhydrid-Tetralin: Additionsverbindungen derselben. R. Seka und H. Sedlatschek. 517.

Pyromellithsäureanhydrid-Veratrol: Additionsverbindungen derselben. R. Seka und H. Sedlatschek. 516.

Q.

Quecksilberchloriddoppelsalz des 1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazolchloromethylats: Darst. desselben. W. Gabel und O. Schmidegg. 749.

Quecksilbersalz der Methylthiosalicylsäure: Darst. derselben und Umwandlung in *o*-Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumquecksilberjodid. G. Sachs und M. Ott. 416.

R.

2-Resorcy-5-acetyl- γ -pyron: Darst. desselben aus Resacetophenon und Äthoxymethylenacetessigester. R. Weiß und K. Woidich. 431.

2-Resorcy-5-benzoyl- γ -pyron: Darst. desselben aus Resacetophenon und Äthoxymethylenbenzoylessigester. R. Weiß und K. Woidich. 431.

Rhodankalium: Einwirkung von Bromlauge. V. Cordier. 338.

Rhodanwasserstoffsäures Phenyltrimethyltriazol: Darst. desselben. K. Brunner und J. Medweth. 745.

Rhododendron hirsutum L.: Über die chemische Zusammensetzung desselben. E. Feyertag und J. Zellner. 601—609.

Rinde der Rainweide: Chemische Zusammensetzung derselben. J. Zellner. 151 u. f.

Rotbuchenrinde: Chemische Zusammensetzung derselben. 157 u. f.

Rote Roßkastanie: Über die chemische Zusammensetzung der Rinde derselben. J. Zellner. 672 u. f.

S.

Salicornia herbacea L.: Gehalt an Mineralstoffen derselben. J. Zellner. 612 u. f.

Salicylsäure: Systeme derselben mit NH_3 , Di- und Triäthylamin, Äthylendiamin, Anilin, Methyl- und Dimethylanilin, *p*-Toluidin, Benzylamin, α - und β -Naphthylamin, *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin und Harnstoff. F. Hölzl. 771 u. f.

Salicylsäuredisulfochlorid: Darst. desselben aus Salicylsäure und Chlorsulfonsäure. J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg. 118.

Salicylsäuremonosulfochlorid: Darst. desselben aus Salicylsäure und Chlorsulfonsäure. J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg. 118.

Sanicula europaea: Über die Verteilung der Saponine und Gerbstoffe in derselben. G. Luft. 280.

Saponine: Chemischer und hamölytischer Nachweis derselben. G. Luft. 263 u. f.

Schwefelsäureester des Brenzkatechindisulfochlorids: Darst. desselben aus Brenzkatechin und Chlorsulfonsäure. J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg. 113—114.

Scorzonera hispanica L.: Über die chemische Zusammensetzung der Pflanze. J. Zellner. 701 u. f.

Scorzonera parviflora Jacq.: Gehalt an Mineralstoffen derselben. J. Zellner. 614.

Silbernitrat: Leitfähigkeitsmessungen von Silbernitrat in zwölf organischen Lösungsmitteln und Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens. R. Müller, F. Griengl und J. Mollang. 83—108.

Skoparin: Darst. von Kalium-, Natrium- und Bariumsubstitutionsprodukten, Methyl-, Chloracetyl- und Anisoylderivaten, Einwirkung von Säuren auf dasselbe. F. Hemmelmayr d. Ä. und J. Strehly. 382 u. f.

Skoparinsaures Barium: Darst. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. und J. Strehly. 384.

Skoparinsaures Kalium: Darst. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. und J. Strehly. 382 u. f.

Skoparinsaures Natrium: Darst. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. und J. Strehly. 383.

Sonchus asper L.: Über die chemische Zusammensetzung desselben. J. Zellner. 689 u. f.

Suaeda salsa: Gehalt an Mineralstoffen derselben. J. Zellner. 614 u. f.

T.

Taraxacum officinale Wigg: Über die chemische Zusammensetzung desselben. J. Zellner. 681 u. f.

Taurin: Einwirkung von Bromlauge. V. Cordier. 338.

Tetraacetyldinaphthanthracendihydrochinon: Darst. desselben aus Dinaphthanthracendichinon. R. Seka und K. Sekora. 523.

Tetraacetylhydrochloranilsäure: Darst. derselben aus Dichlordichinoyl. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 117.

Tetracetyl-pentaerythrit: Über die Verseifungsgeschwindigkeit desselben. A. Skrabal und M. Zlatewa. 39—56.

Tetrabromchinon: Darst. desselben aus Chlortetrabromphenol und Umwandlung in Tetrabromhydrochinondimethyläther. M. Kohn und G. Dömötör. 230.

2, 4, 5, 6-Tetrabrom-3-chlorphenol: Darst. desselben aus Chlorphenol und Umwandlung in 3-Chlor-5-bromphenol. M. Kohn und A. Zandman. 367.

Tetrabromhydrochinondimethyläther: Darst. desselben aus Tetrabromchinon. M. Kohn und G. Dömötör. 230.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-bromanisol: Darst. desselben aus Tetrachlorbromphenol. M. Kohn und A. Zandman. 373.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-bromphenol: Darst. desselben aus Chlorbromphenol, Methylierung. M. Kohn und A. Zandman. 372.

Thallium: Die Bestimmung desselben als Thallium(I)chromat und seine Trennung von Pb, Mn, Al, Fe, Cr, Zn, Cd, Ni, Co, Ag, Hg, Cu, Bi, As, Sb, Sn und Se. L. Moser und A. Brukl.

Thiohydantoin: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 338.

p-Toluolsulfochlorid: Elektrolyse desselben in Pyridinlösung. E. Gebauer-Fülneegg und F. Riesenfeld. 202.

p-Toluolsulfosaures Pyridin: Bildung desselben aus p-Toluolsulfochlorid und Pyridin. E. Gebauer-Fülneegg und F. Riesenfeld. 201.

p-Toluylbguanidchlorhydrat: Einwirkung von Bromlauge auf dasselbe. V. Cordier. 336.

8-o-Toluy1-1-naphthoesäure: Darst. derselben aus Naphthalsäureanhydrid und o-Tolylmagnesiumbromid und Umwandlung in o-Tolyl-naphthalid. R. Weiß und P. Fastmann. 730 u. f.

- o*-Tolylbenzalnaphthalan:** Darst. desselben aus *o*-Tolyl-naphthalid und Benzylmagnesiumchlorid. R. Weiß und P. Fastmann. 732.
- o*-Tolyl-naphthalid:** Darst. desselben aus 8-*o*-Toluylnaphthoesäure und Umwandlung in *o*-Tolylbenzalnaphthalan. R. Weiß und P. Fastmann. 731 u. f.
- Triacetylbenzoyldinaphthanthracendi-hydrochinon:** Darst. desselben aus Di-benzoyldinaphthanthracenmonohydromonochinon. R. Seka und K. Sekora. 522.
- Triäthylthioharnstoff:** Einwirkung von Bromlauge auf denselben. V. Cordier. 338.
- Tragopogon pratensis L.:** Über die chemische Zusammensetzung desselben. J. Zellner. 691 u. f.
- 2, 4, 6-Tribrom-3-chloranisol:** Darstellung desselben aus dem 2, 4, 6-Tribrom-3-chlorphenol und Nitrierung. M. Kohn und A. Zandman. 363.
- 2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitroanisol:** Darst. desselben aus 2, 4, 6-Tribrom-3-chloranisol und Entmethylierung. M. Kohn und A. Zandman. 363 u. f.
- 2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol:** Darst. desselben aus dem Tribromchlornitroanisol. M. Kohn und A. Zandman. 364 u. f.
- 2, 4, 6-Tribrom-3-chlorphenol:** Darst. desselben aus *m*-Chlorphenol, Methylierung und Umwandlung in das 2, 6-Dibrom-3-chlorchinon. M. Kohn und A. Zandman. 362 u. f.
- Tribromphloroglucin:** Bildung desselben aus Phloroglucintrisulfosäure J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 547.
- Trichloräthylalkohol:** Darst. desselben aus Chloral. R. Dworzak. 12.
- 2, 3, 6-Trichlor-5-bromchinon:** Darst. desselben aus Trichlordibromphenol. M. Kohn und A. Zandman. 376.
- 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dibromanisol:** Darst. desselben aus Trichlordibromphenol. M. Kohn und G. Dömötör. 213.
- 2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromphenol:** Darst. desselben aus Chlordibromphenol und Umwandlung in das Trichlorbromchinon. M. Kohn und A. Zandman. 376.
- 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dibromphenol:** Darst. desselben aus Trichlorphenol, Methylierung, Benzoylierung und Oxydation zum Dichlordibromchinon. M. Kohn und G. Dömötör. 212 u. f.
- Trichloressigsäuretrichloräthylester:** Gewinnung desselben aus Chloral und Verseifung. R. Dworzak. 11 u. f.
- 2, 4, 6-Trijod-3-chloranisol:** Darst. desselben aus Trijodchlorphenol. M. Kohn und A. Zandman. 367.
- 2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromanisol:** Darst. desselben aus Trijodchlorbromphenol. M. Kohn und A. Zandman. 372.
- 2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromphenol:** Darst. desselben aus Chlorbromphenol, Methylierung und Umwandlung in Dijod-3-chlor-5-bromchinon. M. Kohn und A. Zandman. 371 u. f.
- 2, 4, 6-Trijod-3-chlorphenol:** Darst. desselben aus *m*-Chlorphenol, Methylierung und Umwandlung in das Dijodchlorchinon. M. Kohn und A. Zandman. 366 u. f.
- Trimethylcarbinacetat:** Darst. desselben und saure und alkalische Verseifung. A. Skrabal und M. Hugetz. 19 u. f.
- Trimethylentriphenylmethantriketon-3, 3'-dikarbonsaures Natrium:** Darst. desselben aus Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäure. R. Weiß, A. Spitzer und J. Melzer. 311.
- Trimethylentriphenylmethantriketon-4, 4'-dikarbonsaures Natrium:** Darst. desselben aus Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4, 4'-pentakarbonsäure. R. Weiß, A. Spitzer und J. Melzer. 312.
- 2, 4, 6-Trinitro-3-chlor-5-bromanisol:** Darst. desselben aus Chlorbromanisol. M. Kohn und A. Zandman. 369.
- 2, 4, 6-Trinitro-3-chlor-5-bromphenol:** Darst. desselben aus Chlorbromphenol. M. Kohn und A. Zandman. 369.

2, 4, 6-Tri(*p*-oxyphenylamido)phloroglucin: Bildung desselben aus Phloroglucintrisulfosäure und *p*-Amidophenol. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 549.

Tri(phenylamido)benzol: Bildung desselben aus Phloroglucintrisulfosäure und Anilin. J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg. 548.

Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4, 4'-pentakarbonsäurepentamethylester: Darst. desselben aus *m*-Xylolphthalin und Umwandlung in Trimethylen triphenylmethan-triketon-4, 4'-dikarbonsäure. R. Weiß, A. Spitzer und J. Melzer. 311.

Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5''-pentakarbonsäurepentamethylester: Darst. desselben aus *p*-Xylolphthalin und Umwandlung in Trimethylen triphenylmethan-triketon-3, 3'-dikarbonsäure. R. Weiß, A. Spitzer und J. Melzer. 311.

U.

Umbelliferae: Über die Verteilung der Saponine und Gerbstoffe in der Pflanze. G. Luft. 280.

Urotropin: Einwirkung von Bromlauge. V. Cordier. 338.

V.

Verbindung $C_{10}H_{12}O_2N_2$ erhalten aus Diazomethan und Xylochinon. R. Rotter. 495.

Verbindung $C_{15}H_{14}O_8$ erhalten aus dem Umwandlungsprodukt der Xanthophansäure. R. Weiß und K. Woidich. 432.

Verbindung $C_{20}H_{32}O_6$: Isolierung derselben aus *Cichorium Intybus*. J. Zellner. 699.

Verbindung $C_{22}H_{38}O_3$ isoliert aus der Rinde des Weißdorns. J. Zellner. 671.

Verbindung $C_{22}H_{14}O_4N_2$ erhalten durch Reduktion des Dinitrodinaphthantracendichinons. R. Seka und O. Schmidt. 634.

Verbindung $C_{23}H_{10}O_2$: Isolierung derselben aus der Hollunderrinde. J. Zellner. 165 u. f.

Verbindung $C_{24}H_{12}O_2$: Isolierung derselben aus der Grünerlenrinde. J. Zellner. 174.

Verbindung $C_{25}H_{12}O$ isoliert aus der Rinde der Rainweide. J. Zellner. 152.

Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$ (Dilakton) erhalten aus Dixyloylbenzoldicarbonsäure. R. Seka, O. Schmidt und K. Sekora. 640.

Verbindung $C_{26}H_{44}O$: Phytosterin, isoliert aus der Rinde des Bergahorns. J. Zellner. 660.

Verbindung $C_{26}H_{44}O_2$ isoliert aus der Rinde des Weißdorns. J. Zellner. 670.

Verbindung $C_{27}H_{44}O$ dargestellt aus der Verbindung $C_{29}H_{48}O_8Br_2$. J. Zellner. 673.

Verbindung $C_{27}H_{44}O_2$: Acetylderivat der Verbindung $C_{25}H_{42}O$. J. Zellner. 152.

Verbindung $C_{27}H_{48}O$: Isolierung derselben aus der Hollunderrinde. J. Zellner. 166.

Verbindung $C_{28}H_{46}O_2$: Acetylderivat des aus der Rinde des Bergahorns isolierten Phytosterins. J. Zellner. 660.

Verbindung $C_{29}H_{48}O_2Br_2$: Darst. aus dem aus der Rinde der roten Roßkastanie isolierten Hesse'schen Phytosterin. J. Zellner. 673.

Verbindung $C_{30}H_{52}O$ isoliert aus *Rhododendron hirsutum* L. E. Feyertag und J. Zellner. 602.

Verbindung $C_{32}H_{51}O_3$ isoliert aus der Rinde des Bergahorns. J. Zellner. 664.

Verbindung $C_{32}H_{60}O_2$ isoliert aus der Grünerlenrinde. J. Zellner. 171 u. f.

Verbindung $C_{33}H_{60}O_2$ oder $C_{33}H_{58}O_2$ isoliert aus der Grünerlenrinde. J. Zellner. 173.

Verbindung $C_{33}H_{53}O_2Br$ erhalten durch Acetylierung und Bromierung eines sterin-ähnlichen Körpers. L. Schmid und R. Stöhr. 435 u. f.

Verbindung $C_{34}H_{20}O_4N_2$ erhalten aus Nitrodinaphthantracendichinon und Anilin. R. Seka und O. Schmidt 624.

Verbindung $C_{37}H_{53}O_2Br$ erhalten aus β -Amyrinbenzoat. A. Rollett. 442.

Verbindung $C_{39}H_{68}O_2$ isoliert aus der Rotbuchenrinde. J. Zellner. 159.

Verbindung $C_{41}H_{70}O_3$: Acetylderivat der Verbindung $C_{39}H_{68}O_2$. J. Zellner. 159.

Verbindung $C_{44}H_{20}O_5N_2$ erhalten aus 1,3-Dimethylcoeramidonin. R. Weiß und W. Knapp. 491.

Verbindung $C_{45}H_{75}BrO_2$ erhalten aus einem sterinähnlichen Körper. L. Schmid und R. Stöhr. 436.

Verbindung $C_{47}H_{75}O_3Br$ erhalten durch Acetylierung und Bromierung eines sterinähnlichen Körpers. L. Schmid und R. Stöhr. 435 u. f.

Verbindung $C_{48}H_{79}O_3Br$ erhalten aus einem sterinähnlichen Körper. L. Schmid und R. Stöhr. 436.

W.

Weißdorn: Über die chemische Zusammensetzung der Rinde desselben. J. Zellner. 665 u. f.

Wolfram: Trennung desselben vom Eisen. L. Moser und K. Schmidt. 319.

Wolfram und Wolframverbindungen: Bestimmung derselben durch Destillation im CCl_4 -Luftstrom. L. Moser und K. Schmidt. 313—326.

X.

m-Xylolphthalin: Darst. desselben aus Di-m-xylylphthalid und Oxydation zur Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4, 4''-pentacarbonsäure. R. Weiß, A. Spitzer und J. Melzer. 310 u. f.

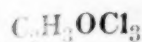
p-Xylolphthalin: Darst. desselben aus Di-p-Xylylphthalid und Oxydation zur Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentacarbonsäure. R. Weiß, A. Spitzer und J. Melzer. 310 u. f.

Z.

Zink: Versuche zur Elektrolyse von Legierungen desselben mit Pb, Bi und Cd. R. Kremann und A. Tröster. 285 u. f.

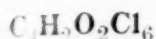
Formelregister.

C₂-Gruppe.



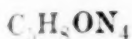
Trichloräthylalkohol

C₄-Gruppe.



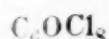
Trichloressigsäure-trichloräthylester

C₅-Gruppe.

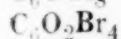


Dimethyltriazol-carbonamid

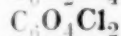
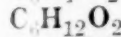
C₆-Gruppe.



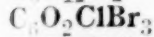
Oktochloreyclohexenon



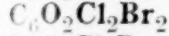
Tetrabromchinon

*p*-Dichlordichinoyl

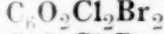
Trimethylcarbinacetat



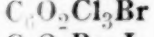
Chlortribromchinon



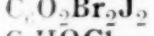
2, 3-Dichlor-5, 6-dibromchino



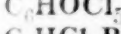
2, 6-Dichlor-3, 5-dibromchinon



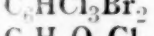
2, 3, 6-Trichlor-5-bromchinonn



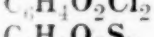
3, 5-Dibrom-2, 6-dijodchinon



Pentachlorphenol



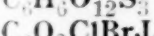
2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromphenol



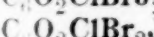
2, 3-Dichlorhydrochinon



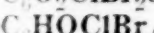
Brenzkatechindisulfosäure



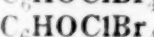
Phloroglucintrisulfosäure



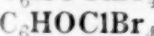
2, 6-Dijod-3-chlor-5-bromchinon



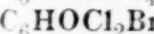
2-Chlor-3, 5-dibrom-6-jodchinon



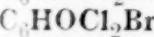
2-Chlortetrabromphenol



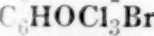
4-Chlortetrabromphenol



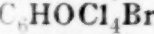
2, 4, 5, 6-Tetrabrom-3-chlorphenol



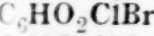
2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromphenol



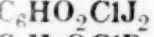
2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol



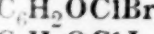
2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dibromphenol



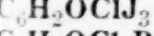
2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-bromphenol



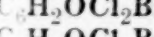
2, 6-Dibrom-3-chlorchinon.



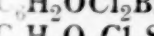
2, 6-Dijod-3-chlorchinon



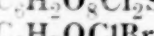
2, 4, 6-Tribrom-3-chlorphenol



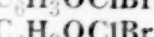
2, 4, 6-Trijod-3-chlorphenol



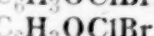
2, 4-Dichlor-3, 5-dibromphenol



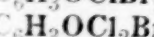
2, 6-Dichlor-3, 5-dibromphenol



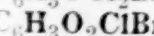
Schwefelsäureester des Brenzkatechindisulfochlorids



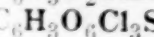
2-Chlor-3, 5-dibromphenol



3-Chlor-4, 5-dibromphenol



4-Chlor-3, 5-dibromphenol



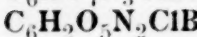
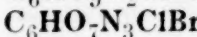
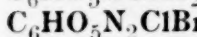
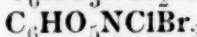
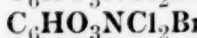
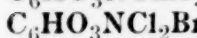
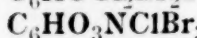
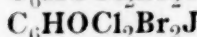
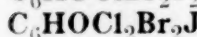
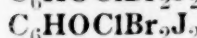
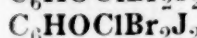
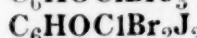
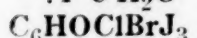
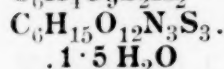
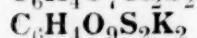
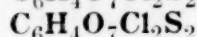
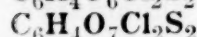
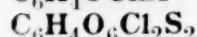
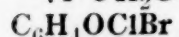
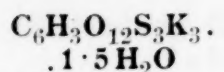
2, 6-Dichlor-4-bromphenol



2, 6-Dibrom-3-chlorhydrochinon



1-Chlor-2, 6-dioxybenzol-3, 5-disulfochlorid



Phloroglucintrisulfosaures Kalium

3-Chlor-5-Bromphenol

Brenzkatechindisulfochlorid, 1, 2-Dioxybenzol-3, 5-disulfochlorid

Phloroglucindisulfochlorid

Pyrogallol-4, 6-disulfochlorid

Phloroglucindisulfosaures Kalium

Phloroglucintrisulfosaures Ammonium

2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromphenol

2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dijodphenol

2, 6-Dijod-3-chlor-4, 5-dibromphenol

4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dijodphenol

2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-jodphenol

2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-jodphenol

2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol

2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-nitrophenol

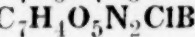
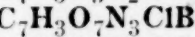
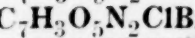
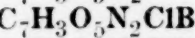
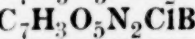
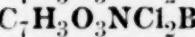
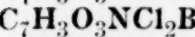
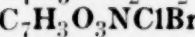
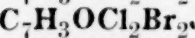
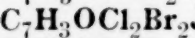
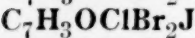
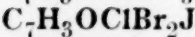
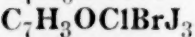
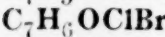
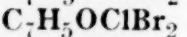
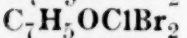
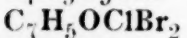
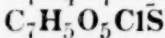
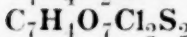
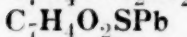
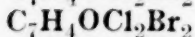
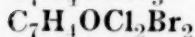
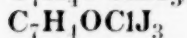
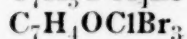
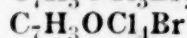
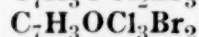
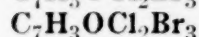
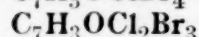
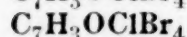
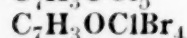
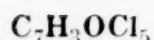
2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-nitrophenol

2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dinitrophenol

4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dinitrophenol

2, 4, 6-Trinitro-3-chlor-5-bromphenol

2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromphenol

C₇-Gruppe.

Pentachlorphenolmethyläther

2-Chlortetrabromanisol

4-Chlortetrabromanisol

2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromanisol

2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromanisol

2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dibromanisol

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-bromanisol

2, 4, 6-Tribrom-3-chloranisol

2, 4, 6-Trijod-3-chloranisol

2, 4-Dichlor-3, 5-dibromanisol

2, 6-Dichlor-3, 5-dibromanisol

Bleisalz der Thiosalieylsäure

Salieylsäuredisulfochlorid

Salieylsäuremonosulfochlorid

2-Chlor-3, 5-dibromanisol

3-Chlor-4, 5-dibromanisol

4-Chlor-3, 5-dibromanisol

3-Chlor-5-bromanisol

2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromanisol

2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dijodanisol

4-Chlordibrom-2, 6-dijodanisol

2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-jodanisol

2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-jodanisol

2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitroanisol

2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-nitroanisol

2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-nitroanisol

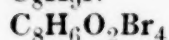
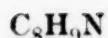
2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dinitroanisol

4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dinitroanisol

2, 6-Dinitro-3-chlor-4, 5-dibromanisol

2, 4, 6-Trinitro-3-chlor-5-bromanisol

2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromanisol

C₈-Gruppe. α -Propenylpyridin

Tetrabromhydrochinondimethyläther

$C_8H_8O_2S$	Methylthiosalicylsäure
$C_8H_8O_2Cl_2$	2, 3-Dichlorhydrochinondimethyläther
$C_8H_6O_2ClBr_3$	Chlortribromhydrochinondimethyläther
C_8H_6NCIS	4-Chlorathenylanimothiophenol
$C_8H_7O_2ClBr_2$	2, 6-Dibrom-3-chlorhydrochinondimethyläther
$C_8H_8ONCl_3$	α -Pyridyl- β -oxy- γ -trichlorpropan

C₁₀-Gruppe.

$C_{10}H_{11}N_3$	1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazol
$C_{10}H_{12}N_4$	Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4
$C_{10}H_8O_4Cl_2$	Diacetyl-2, 3-dichlorhydrochinon
$C_{10}H_{10}O_2N_4$	Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4
$C_{10}H_{10}N_3Br$	Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4
$C_{10}H_{12}O_2N_4$	Verbindung erhalten aus Diazomethan und Xylochinon
$C_{10}H_{10}O_5N_4S$	Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-sulfosäure
$C_{10}H_{11}O_3N_3S$	1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazolsulfosäure
$C_{10}H_{13}O_2J_5S$	<i>o</i> -Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumpentajodid
$C_{10}H_{13}O_2J_3SHg$	<i>o</i> -Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumquecksilberjodid

C₁₁-Gruppe.

$C_{11}H_{12}N_4S$	Rhodaanwasserstoffsäures Phenyldimethyltriazol
$C_{11}H_{14}N_3Cl$	1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazolchlormethylat
$C_{11}H_{14}N_3J$	1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazoljodmethylat.
$C_{11}H_{15}BrO_3$	α -(<i>m</i> -Methoxy- <i>p</i> -oxyphenyl)- α -methoxy- β -brompropan
$C_{11}H_{17}NO_2$	<i>p</i> -Methoxyephedrin
$C_{11}H_{17}NO_3$	<i>m</i> -Methoxy- <i>p</i> -oxyephedrin
$C_{11}H_{14}N_3Cl$.3. $HgCl_2$	Quecksilberchloriddoppelsalz des 1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazolchlormethylats

C₁₂-Gruppe.

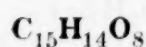
$C_{12}H_{16}N_4$	Aminophenyl-1-diäthyl-3, 5-triazol-1, 2, 4
$C_{12}H_{10}O_4S_2$	Diphenyldisulfon
$C_{12}H_{14}O_2N_4$	Nitrophenyl-1-diäthyl-3, 5-triazol-1, 2, 4
$C_{12}H_{16}N_3Cl$	1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazoljodäthylat
$C_{12}H_{16}N_3J$	1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazoljodäthylat
$C_{12}H_{19}NO_2$	α -(<i>p</i> -Anisyl)-methoxy- β -methylaminopropan
$C_{12}H_7O_3N_2ClS$	4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin
$C_{12}H_9O_3NCIS$	<i>p</i> -Oxyanilid des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids

C₁₃-Gruppe.

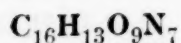
$C_{13}H_{10}O_5$	2-Resoreyl-5-acetyl- γ -pyron
$C_{13}H_{10}N_2$	Carbodanil
$C_{13}H_{20}O_8$	Tetracetylpentaerythrit
$C_{13}H_5O_2ClBr_4$	Benzoessäure-2-chlortetrabromphenylester
$C_{13}H_5O_2ClBr_4$	Benzoessäure-4-chlortetrabromphenylester
$C_{13}H_5O_2Cl_2Br_3$	Benzoessäure-2, 4-dichlor-3, 4, 5-tribromphenylester
$C_{13}H_5O_2Cl_2Br_3$	Benzoessäure-2, 4-dichlor-3, 5, 6-tribromphenylester
$C_{13}H_5O_2Cl_3Br_2$	Benzoessäure-2, 4, 6-trichlor-3, 5-dibromphenylester

C₁₄-Gruppe.

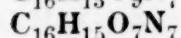
$C_{14}H_{12}N_4$	1-Phenyl-5-anilinotriazol
$C_{14}H_{16}O_4$	Äthoxymethylenbenzoylessigester
$C_{14}H_{12}O_2N_4$	α -(Nitronaphthyl)-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4
$C_{14}H_{12}O_2N_4$	β -(Nitronaphthyl)-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4

C₁₅-Gruppe.

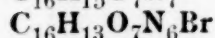
Verbindung erhalten aus dem Umwandlungsprodukt der Xanthophansäure

C₁₆-Gruppe.

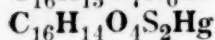
Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-pikrat



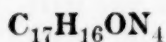
Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4



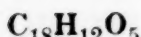
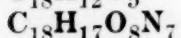
Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-pikrat



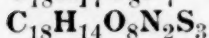
Quecksilbersalz der Methylthiosalicylsäure

C₁₇-Gruppe.

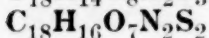
Benzoylaminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4

C₁₈-Gruppe.2-Resorecyl-5-benzoyl- γ -pyron

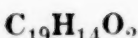
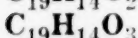
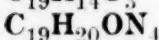
Acetylaminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazolpikrat



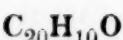
Anilid des Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure



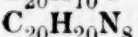
Phloroglucindisulfanilid

C₁₉-Gruppe.*o*-Tolylnaphthalid8-*o*-Toluy-1-naphthoesäure

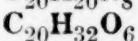
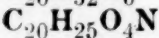
Benzoylaminophenyl-1-diäthyl-3, 5-triazol-1, 2, 4

C₂₀-Gruppe.

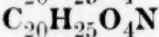
Fuoperylen



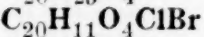
Azophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4

Verbindung isoliert aus *Cichorium Intybus* L.

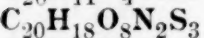
Laudanin



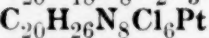
Laudanidin



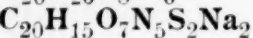
2, 6-Dibrom-3-chlorhydrochinondibenzoat



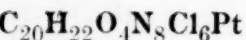
Methylanilid des Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure



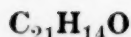
Platinchloriddoppelsalz des Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols



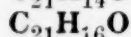
Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-azonaphtholdisulfosaures Natrium



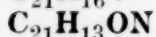
Platinchloriddoppelsalz des Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol

C₂₁-Gruppe.

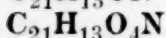
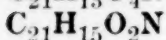
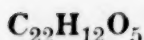
Diphenylindon



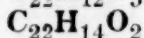
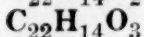
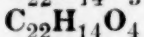
Benzalphenylphthalan



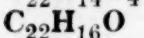
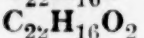
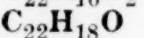
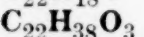
3-Methylcoeramidonin

1-Anthrachinonyl-*m*-aminobenzoessäure1-Anthrachinonyl-*m*-tolylamin**C₂₂-Gruppe.**

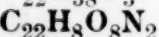
Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure

 α -Naphthyl-naphthalid8- α -Naphthoyl-1-naphthoesäure

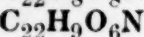
Dinaphtanthracendihydrochinon

2-Phenyl-3-*p*-tolylindonDi- α -naphthylmethan-8-carbonsäureBenzal-*p*-tolylphthalan

Verbindung isoliert aus der Rinde des Weißdorns



Dinitrodinaphtanthracendichinon (zwei isomere Verbindungen)



Nitrodinaphtanthracendichinon (zwei isomere Verbindungen)

$C_{22}H_{10}O_9N_2$	Dinitrobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure
$C_{22}H_{11}O_2N$	4-Methyldicarbonyl-9-phenylacridin
$C_{22}H_{12}O_4N_2$	Diaminodinaphtanthracendichinon
$C_{22}H_{14}O_4N_2$	Verbindung erhalten aus Dinitrodinaphtanthracendichinon
$C_{22}H_{14}O_5N_2$	Diaminobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure
$C_{22}H_{15}ON$	1, 3-Dimethylcoeramidonin
$C_{22}H_{15}ON$	1, 4-Dimethylcoeramidonin
$C_{22}H_{17}O_2N$	1-Anthrachinonyl- <i>m</i> -xylylamin
$C_{22}H_{17}O_2N$	1-Anthrachinonyl- <i>p</i> -xylylamin
$C_{22}H_{28}N_6Cl_6Pt$	Platinchloriddoppelsalz des 1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazol-chlormethylats

C₂₃-Gruppe.

$C_{23}H_{40}O_2$	Verbindung isoliert aus der Hollunderrinde
-------------------	--------------------------------------------

C₂₄-Gruppe.

$C_{24}H_{21}N_3$	Tri(phenylamido)benzol
$C_{24}H_{22}O_2$	Di- <i>m</i> -xylylphthalid
$C_{24}H_{22}O_2$	Di- <i>p</i> -xylylphthalid
$C_{24}H_{24}O_2$	<i>m</i> -Xylolphthalin
$C_{24}H_{24}O_2$	<i>p</i> -Xylolphthalin
$C_{24}H_{42}O_2$	Verbindung isoliert aus der Grünerlenrinde
$C_{24}H_7O_7Na_3 + 1 \cdot 5 H_2O$	Trimethylentriphenylmethantriketon-4, 4'-dikarbonsaures Natrium
$C_{24}H_7O_7Na_3 + 3 \cdot 5 H_2O$	Trimethylentriphenylmethantriketon-3, 3'-dikarbonsaures Natrium
$C_{24}H_{21}O_6N_3$	2, 4, 6-Tri(<i>p</i> -oxyphenylamido)phloroglucin
$C_{24}H_{32}N_6Cl_6Pt$	Platinchloriddoppelsalz des 1-Phenyl-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazol-chloräthylat
$C_{24}H_{34}N_8Cl_6Pt$	Platinchloriddoppelsalz des Aminophenyl-1-diäthyl-3, 5-triazol-1, 2, 4

C₂₅-Gruppe.

$C_{25}H_{12}O$	Verbindung isoliert aus der Rinde der Rainweide
-----------------	-------------------------------------------------

C₂₆-Gruppe.

$C_{26}H_{20}O$	<i>o</i> -Tolylbenzalnaphthalan
$C_{26}H_{22}O_4$ (Dilakton)	Verbindung erhalten aus Dixyloylbenzoldicarbonsäure
$C_{26}H_{22}O_6$	Dixyloylbenzoldicarbonsäure (Gemenge isomerer Verbindungen)
$C_{26}H_{44}O$	Phytosterin isoliert aus der Rinde des Bergahorns
$C_{26}H_{44}O_2$	Verbindung isoliert aus der Rinde des Weißdorns
$C_{26}H_{44}O_3$	Acetylderivat der Verbindung $C_{24}H_{42}O_2$

C₂₇-Gruppe.

$C_{27}H_{44}$	Cholesterilen
$C_{27}H_{44}O$	Verbindung dargestellt aus der Verbindung $C_{29}H_{48}O_2Br_2$
$C_{27}H_{44}O_2$	Acetylderivat der Verbindung $C_{25}H_{42}O$
$C_{27}H_{48}O$	Verbindung isoliert aus der Hollunderrinde

C₂₈-Gruppe.

$C_{28}H_{46}O_2$	Acetylderivat des Hesse'schen Phytosterins
$C_{28}H_{46}O_2$	Acetylderivat des aus der Rinde des Bergahorns isolierten Phytosterins

C₂₉-Gruppe.

$C_{29}H_{20}O$	α -Naphthylbenzalnaphthalan
$C_{29}H_{26}O_{10}$	Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4, 4'-pentakarbonsäurepentamethylester
$C_{29}H_{26}O_{10}$	Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäurepentamethylester
$C_{29}H_{50}O_2$	Acetylderivat der Verbindung $C_{27}H_{48}O$
$C_{29}H_{48}O_2Br_2$	Verbindung dargestellt aus dem aus der Rinde der roten Roßkastanie isolierten Hesse'schen Phytosterin

C₃₀-Gruppe.

$C_{30}H_{18}O_{12}$	Dinaphtanthracendichinon-1, 4, 8, 11-tetrakarbonsäuretetramethylester
$C_{30}H_{22}O_8$	Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon
$C_{30}H_{30}O_6$	Dieymoylbenzoldicarbonsäure
$C_{30}H_{50}O_2$	Heterobetulin
$C_{30}H_{52}O$	Verbindung isoliert aus <i>Rhododendron hirsutum</i> L.
$C_{30}H_{45}OBr$	Brom- β -amyrenon
$C_{30}H_{46}O_2Br_2$	Dibromallobetulon

C₃₁-Gruppe.

$C_{31}H_{50}O_3$	Monoformiat des Heterobetulins
-------------------	--------------------------------

C₃₂-Gruppe.

$C_{32}H_{52}O$	Protalnulin
$C_{32}H_{54}O_3$	Verbindung isoliert aus der Rinde des Bergahorns

C₃₃-Gruppe.

$C_{33}H_{60}O_2$ oder	
$C_{33}H_{58}O_2$	Verbindung isoliert aus der Grünerlenrinde
$C_{33}H_{53}O_2Br$	Verbindung erhalten aus einem sterinähnlichen Körper

C₃₄-Gruppe.

$C_{34}H_{54}O_4$	Heterobetulindiacetat
$C_{34}H_{20}O_4N_2$	Dianilodinaphtanthracendichinon (zwei isomere Verbindungen)
$C_{34}H_{20}O_4N_2$	Verbindung erhalten aus Nitrodinaphtanthracendichinon

C₃₅-Gruppe.

$C_{35}H_{24}O_8$	Triacetylbenzoyldinaphtanthracendihydrochinon
$C_{35}H_{62}O_3$ oder	
$C_{35}H_{60}O_3$	Acetylderivat der Verbindung $C_{33}H_{60}O_2$ oder $C_{33}H_{58}O_2$

C₃₆-Gruppe.

$C_{36}H_{20}O_6$	Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon
$C_{36}H_{24}O_4N_2$	Di- <i>p</i> -toluidinodinaphtanthracendichinon

C₃₇-Gruppe.

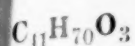
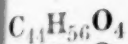
$C_{37}H_{53}O_2Br$	Verbindung erhalten aus β -Amyrinbenzoat
$C_{37}H_{53}O_3Br$	Allobetulin- <i>p</i> -brombenzoat
$C_{37}H_{53}O_5N$	Allobetulin-(<i>m</i> -nitro)-benzoat

C₃₈-Gruppe.

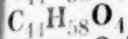
$C_{38}H_{56}O_4$	Allobetulinanisat
-------------------	-------------------

C₃₉-Gruppe.

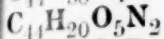
$C_{39}H_{30}N_6$	Carbodianil, trimeres
$C_{39}H_{68}O_2$	Verbindung isoliert aus der Rotbuchenrinde

C₄₁-Gruppe.Acetylderivat der Verbindung $C_{39}H_{68}O_2$ **C₄₄-Gruppe.**

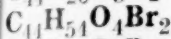
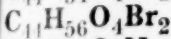
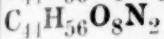
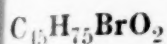
Allobetulenoldibenzoat



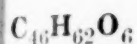
Heterobetulindibenzoat



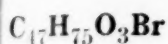
Verbindung erhalten aus 1,3-Dimethylcoeramidonin

Allobetulenoldi-(*p*-brom)-benzoatHeterobetulindi-*p*-brombenzoatBetulin-di-(*m*-nitro)-benzoat**C₄₅-Gruppe.**

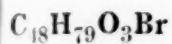
Verbindung erhalten aus einem sterinähnlichen Körper

C₄₆-Gruppe.

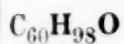
Betulin-di-anisat

C₄₇-Gruppe.

Verbindung erhalten aus einem sterinähnlichen Körper

C₄₈-Gruppe.

Verbindung erhalten aus einem sterinähnlichen Körper

C₆₀-Gruppe.Di- β -amyrinäther